

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUIN 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur M. WALTER SYDNEY ADAMS,
Associé étranger de l'Académie des Sciences,

par M. **JULES BAILLAUD.**

WALTER SYDNEY ADAMS, décédé le 11 mai 1956, Correspondant de l'Institut de France depuis 1935, Associé étranger de notre Académie depuis 1945, fut un des astronomes américains qui contribuèrent avec le plus d'efficacité au développement prodigieux de l'Astronomie depuis le commencement de ce siècle.

Né à Antioche (Syrie) de parents américains, le 20 décembre 1876, il fit ses études au Collège de Darmouth. Après avoir passé deux ans à l'Université de Chicago pour prendre ses grades universitaires, il séjourna pendant une année à Munich où il fut l'élève en Astronomie de deux des astronomes les plus notables de cette époque, Seeliger et Schwarzschild.

En 1901, Georges Hale, alors directeur de l'Observatoire Yerkes, l'introduisit dans cet observatoire comme assistant en lui donnant comme service la détermination spectroscopique des vitesses radiales. En 1904, quittant l'Observatoire Yerkes pour diriger l'Observatoire du Mont Wilson qu'il venait de créer, il emmena avec lui W. S. Adams dont il avait appris à connaître les qualités. Tout d'abord assistant, Adams reçut le titre d'astronome en 1909. Durant les fréquentes absences du Docteur Hale, il faisait fonction de directeur; en 1913, ce rôle lui fut confirmé par le titre d'assistant-director; en 1923, à la retraite de George Hale, il devint directeur de l'Observatoire. Il prit lui-même sa retraite en 1946, mais il resta attaché au Mont Wilson en qualité de Research Associate of stellar spectroscopy. Il se retira définitivement en 1950.

Jusqu'à la mise en service du télescope de 60 inch, en 1909, W. S. Adams se consacra à la Physique solaire. Ensuite, il fut chargé de la Spectroscopie stellaire. Entre temps, il participa à des recherches de laboratoire avec Gale sur les propriétés et la classification des raies spectrales et il fut chargé de la direction du bureau des calculs de l'Observatoire.

En Physique solaire, ses travaux les plus notables se rapportent à la vitesse de rotation du Soleil et au spectre des taches.

La rotation du Soleil est un phénomène complexe. Le Soleil n'est pas un corps solide; il a des mouvements différents à différentes latitudes et à différents niveaux. Jusqu'aux travaux d'Adams la détermination de sa vitesse de rotation reposait principalement sur l'observation du déplacement des taches solaires sur le disque, mais les résultats individuels présentaient des divergences notables, comme si chaque tache avait une dérive qui lui fût propre. De plus les taches n'apparaissent que dans des zones assez étroites de part et d'autre de l'équateur solaire. Il importait d'obtenir des valeurs de la durée de rotation pour des zones beaucoup plus proches du pôle que celle où les taches prennent naissance. W. S. Adams s'attaqua à ce problème en 1906 lorsque le Snow Telescope fut mis en service. Il fit reposer ses mesures sur le déplacement relatif des raies spectrales à l'Est et à l'Ouest du limbe; il réussit à mesurer les vitesses de rotation des diverses zones avec une erreur probable de $\pm 0,002$ km/s. Il obtint ces vitesses jusqu'à la latitude de 75° , montrant que la durée de rotation auprès du pôle est d'environ 34 jours alors qu'à l'équateur elle n'est que de 24,65 jours.

Adams prit aussi une part importante aux études sur le spectre des taches. L'examen de plus de 11 000 spectres lui donna des informations essentielles sur les conditions physiques et chimiques régnant dans ces régions du Soleil. Elles conduisirent à la conclusion que les taches ont une température plus basse que celle de la photosphère et qu'elles sont le siège de champs magnétiques. Quelques années plus tard, George E. Hale devait entreprendre une étude approfondie du magnétisme des taches et démontrer par la mise en évidence du phénomène de Zeeman ce que les observations d'Adams avaient laissé pressentir.

En Spectroscopie stellaire, Adams utilisa d'abord le télescope de 60 inch pour l'obtention, avec une très grande dispersion, de spectres d'étoiles brillantes. Il ne cessa d'observer le spectre des novæ chaque fois qu'un de ces astres apparaissait. Avec le télescope de 100 inch, il fit une étude remarquable d'un astre très difficile à observer, le Compagnon de Sirius. Ce n'est qu'avec beaucoup de difficultés qu'on peut photographier le spectre de ce petit astre et distinguer les raies qui lui sont propres des raies dues à la lumière éclatante de l'étoile principale. Adams réussit cependant à reconnaître que les raies spectrales du Compagnon sont fortement déviées

vers le rouge par rapport à celles de Sirius. Cette déviation fut mise sur le compte du champ de gravitation créé par le Compagnon, de faible volume cependant, mais d'une densité considérable, évaluée à 60 000 fois celle de l'eau. Ce fut là une des vérifications importantes de la théorie de la relativité.

Sur la suggestion de Kapteyn, Adams essaya de découvrir les traces d'une absorption sélective de la lumière par un milieu interstellaire, en comparant les spectres d'étoiles lointaines à ceux d'étoiles proches de même type spectral. Il conclut de ses observations que la lumière des étoiles lointaines est moins riche en radiations ultraviolettes que celle des étoiles proches. Ce fait peut assurément résulter d'une diffusion de la lumière par la matière interstellaire, mais il peut être aussi une propriété intrinsèque des étoiles d'un grand éclat absolu. Pour que des étoiles lointaines aient le même éclat apparent que des étoiles proches, il faut nécessairement que leur éclat absolu soit plus grand.

Cette étude spectrale des étoiles lointaines et des étoiles proches orienta Adams vers la recherche d'un procédé de détermination des éclats absolus des étoiles et le conduisit à la découverte capitale qu'il fit en 1914 en collaboration avec Kohlschütter : la possibilité de déterminer les magnitudes absolues des étoiles par la comparaison des intensités de certaines raies de leurs spectres. Cette découverte eut des conséquences de la plus haute importance. Elle permit la détermination des distances des étoiles par le simple examen de leur spectre; elle confirma la séparation des étoiles de types avancés en deux catégories, les géantes et les naines.

Jusqu'alors on déduisait la distance des étoiles des changements de perspective que le déplacement de la Terre sur son orbite doit faire subir à la position des étoiles sur la voûte céleste. Mais le diamètre de l'orbite terrestre est infime par rapport à la distance des étoiles et ce changement de perspective n'est sensible que pour les étoiles les plus proches de nous. La méthode d'Adams, au contraire, s'applique quelle que soit la distance de l'astre; il suffit qu'on puisse en obtenir un spectre convenable, ce qui ne dépend plus que de la puissance des instruments employés. Les astronomes eurent ainsi le moyen de mesurer l'univers sans être limité dans leurs mesures par la petitesse de l'orbite terrestre. Ce fut là un progrès considérable qui révolutionna nos connaissances du Monde sidéral. Vers la même époque d'autres méthodes furent mises en œuvre pour obtenir les magnitudes absolues des étoiles. Celle d'Adams fut la première qui parut applicable à un nombre illimité d'étoiles et qui donna aux astronomes l'espoir de mesurer la Galaxie jusqu'à ses confins.

Si cette méthode de mesure des distances stellaires, qui a donné un essor nouveau à l'Astronomie, est l'œuvre capitale de Walter S. Adams, en dehors de cette œuvre notre confrère a réalisé de nombreux travaux

dans tous les domaines de l'Astronomie. Citons en particulier une détermination de haute précision de la parallaxe solaire par des mesures spectrales, des informations importantes sur les atmosphères des planètes, beaucoup de données nouvelles sur la matière interstellaire. Son activité comme observateur ne s'est jamais ralentie; il a ainsi apporté une contribution personnelle substantielle à la production de l'observatoire qu'il dirigeait.

Comme directeur, il s'est montré un guide judicieux et compréhensif. Dans un de ses rapports sur l'activité de l'Observatoire du Mont Wilson, il expose comment il conçoit l'organisation du travail dans un établissement de recherche; elle doit être telle que tout progrès dans un certain champ puisse être appliqué aussitôt dans les divers champs auxquels l'établissement s'intéresse. Cela suppose une coordination des travaux qui ne peut être efficace que si l'autorité du directeur est bien reconnue de ceux qui mènent les différentes recherches. Walter S. Adams possédait cette autorité. Un de ses collaborateurs, F. H. Seares, dans la Notice qu'il a consacrée à notre confrère lorsque celui-ci quitta la direction du Mont Wilson, assure que ce n'est pas par accident si tant de recherches d'Adams, plus des deux tiers, ont été entreprises en collaboration avec d'autres membres du personnel, ceux-ci partageant ainsi avec lui le crédit aussi bien que l'effort.

Pendant les quarante années que Walter S. Adams a passées au Mont Wilson les progrès de l'Astronomie ont été considérables : beaucoup ont eu leur origine dans les travaux accomplis dans l'Observatoire qu'il dirigeait, un des plus puissants du monde. Il est juste d'en reporter les mérites pour une grande part aux directeurs éminents qui eurent pendant ces quarante années la responsabilité de l'Observatoire : tout d'abord, jusqu'en 1923, George E. Hale, le fondateur, puis, jusqu'en 1946, Walter S. Adams, son collaborateur de la première heure et son continuateur.

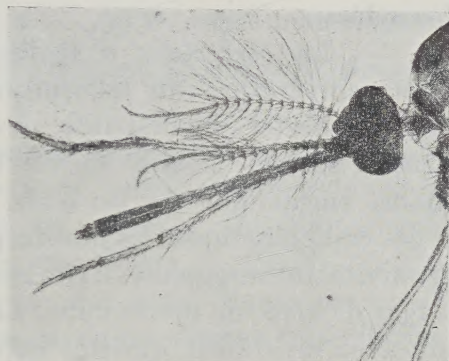
ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Observations sur le moustique anthropophile méditerranéen du groupe pipiens, Culex berbericus Roub.* Note de M. ÉMILE ROUBAUD et SABBAS GHELELOVITCH.

Des précisions biologiques et morphologiques sont données sur *Culex berbericus* étudié sur une souche originaire d'Antibes. Extérieurement indifférenciable du *Culex* autogène, ce moustique s'en distingue par une agressivité anthropophile plus franche, une eurygamie relative et l'absence complète de pouvoir autogène.

Une récolte de larves de *Culex* effectuée par l'un de nous l'été dernier, à Antibes, a permis de différencier une souche du moustique anthropophile méditerranéen appartenant au complexe *pipiens*, *C. berbericus* Roub.

Nous apportons ici de nouvelles précisions, tant morphologiques que biologiques, sur ce *Culex* encore relativement peu connu.

Morphologie. — Le *berbericus* ressemble étroitement à l'*autogenicus* Roub. Chez les mâles, la longueur des quatre premiers articles des palpes est constamment plus courte que celle de la trompe (*figure*). Dans les deux sexes, les incisions latérales ventrales à l'abdomen, caractéristiques du *pipiens*, sont peu marquées; les ponctuations médianes noires, tantôt présentes, tantôt absentes.



Culex berbericus ♂; région céphalique montrant l'extrémité du 4^e article des palpes maxillaires plus courte que la trompe. $\times 30$ env.

Chez les larves au 4^e stade les indices suivants ont été relevés, sur 41 larves.

	Moyenne.	Minimum.	Maximum.
Indice siphonique.....	$3,64 \pm 0,05$	3,13	4,56
Nombre de soies des touffes du siphon :			
1 ^{re} paire.....	$4,66 \pm 0,20$	2	7
2 ^e »	$4,27 \pm 0,25$	2	7
3 ^e »	$4,63 \pm 0,19$	2	7
4 ^e »	$3,41 \pm 0,39$	0	8
Peigne du siphon (nombre de dents).....	$12,45 \pm 0,10$	9	15

L'élevage poursuivi en cages de 1/10^e de mètre cube, d'octobre 1955 à mai 1956, a permis d'obtenir au moins sept générations successives de l'insecte, au cours desquelles les caractéristiques biologiques précédemment définies pour ce *Culex* ont été confirmées.

La sténogamie vraie n'existe pas chez *berbericus* (souche pure). Les femelles ne se fertilisent pas dans un espace de 1100 cm³ qui convient parfaitement à l'autogène. Un espace nuptial sub-sténogame correspondant à 1/10^e de mètre cube permet la fertilisation, mais dans des conditions

limites. De même que dans des expériences antérieurement publiées ⁽¹⁾ on a pu noter une régression de l'aptitude à la fertilisation, au cours de la captivité.

C'est ainsi qu'à la 3^e génération (novembre 1955) sur 15 femelles en cage de 1/10^e de mètre cube, avec un nombre équivalent de mâles, 9 ont été reconnues fécondées. A la 6^e génération (février-mars 1956), sur 8 femelles 2 seulement furent fécondées. A la 7^e génération (mars), sur 13 femelles en contact avec 22 mâles, deux fécondations seulement constatées. Plusieurs femelles sont demeurées, du 16 mars au 23 avril, avec un mâle, sans avoir été fécondées.

Activité reproductrice. — Le *berbericus* d'Antibes est homodyname comme l'autogène. A la température du laboratoire il s'est reproduit facilement, sans jamais manifester de diapause ovarienne. Anautogène comme le *pipiens pipiens*, il présente comme lui des barquettes de pontes allongées où l'on dénombre parfois plus de 300 œufs.

Agressivité. — L'une des caractéristiques les plus frappantes du *berbericus* réside dans sa forte agressivité anthropophile. Cette réaction a été contrôlée directement dans les cages de 1/10^e de mètre cube. Les moustiques en vol libre attaquent la main avec insistance, aussitôt qu'elle y est introduite. Les attaques commencent vers le crépuscule; elles sont nulles pendant la journée. L'anthropophilie est supérieure à l'ornithophilie : dans une expérience, le 17 novembre, les moustiques ont complètement épargné un oiseau placé pendant toute la nuit dans la cage, alors qu'ils attaquaient la main immédiatement. Cette réaction trophique est l'inverse de celle du *pipiens*.

De même que les tendances sub-sténogames, l'agressivité régresse au cours de la captivité. Aux 6^e et 7^e générations, très peu de femelles ont pu être nourries de sang.

Hybridation. — Les ♂♂ *berbericus* s'hybrident facilement en petit espace avec les ♀♀ autogènes. Comme dans l'hybridation avec le *pipiens*, le caractère autogène est récessif à la première génération des hybrides. L'agressivité pour l'homme de ceux-ci se montre plus forte à la deuxième génération qu'à la première; la sténogamie vraie est observée, conjointement avec l'eurygamie, comme test de disjonction mendélienne.

En résumé, le *berbericus* apparaît constituer, dans le faisceau des trois entités biologiques qui caractérisent le complexe vrai du *pipiens*, comme un biotype bien individualisé. Voisin morphologiquement de l'autogène, il s'en différencie par une agressivité anthropophile encore plus marquée que celle de ce dernier, l'absence de sténogamie vraie et de pouvoir autogène.

Comme le *pipiens pipiens* il est anautogène, mais ses réactions anthropophiles suffisent à l'en distinguer, ainsi que le caractère homodyname et les particularités extérieures.

Le fait qu'il existe dans le complexe du *pipiens* deux *Culex* à tendances anthropophiles, l'un autogène, l'autre anautogène ne permet pas de maintenir l'appellation de *molestus*, arbitrairement choisie, par certains, comme pouvant permettre de caractériser spécifiquement, sans autre appellation valable, le *Culex* autogène.

(¹) E. ROUBAUD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1171.

ÉLECTROMÉTALLURGIE. — *Sur la préparation du chrome par électrolyse ignée.*

Note (*) de M^{lle} SUZANNE MARION et M. JEAN-LUCIEN ANDRIEUX.

Parmi les nombreuses recherches sur la préparation du chrome par électrolyse ignée, ce sont celles effectuées dans des bains de chlorures alcalins additionnés de chlorure chromique qui ont particulièrement retenu l'attention des chercheurs (¹), (²), (³), (⁴), (⁵). Les résultats obtenus n'ont généralement pas été satisfaisants car le métal que l'on recueille est toujours souillé d'oxyde de chrome très difficile à séparer.

Il nous a paru intéressant d'envisager la préparation de ce métal dans des bains analogues, mais fluorés.

Nous avons utilisé le fluorure de chrome $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenu par chauffage du fluorure $\text{CrF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, entre 100 et 110°. (Au-dessus de 200°, ce dernier se décompose en Cr_2O_3). Nous l'avons dissous dans les fluorures alcalins ou alcalino-terreux ou même dans la cryolithe (⁶), et électrolysé à l'air, sous argon ou sous azote.

Les essais effectués à l'air nous ont permis de constater que le produit retiré des bains de cryolithe ne titrait que de 83 à 87 % Cr et qu'à l'attaque chlorhydrique, il laissait un résidu correspondant non à du sesquioxyde, mais probablement à un chromite d'aluminium, car son analyse chimique déce la présence d'aluminium et un cliché aux rayons X présente des raies entièrement nouvelles. Par contre, le produit obtenu par électrolyse des mélanges eutectiques de NaF avec LiF, KF, CaF_2 ou MgF_2 peut titrer jusqu'à 94 % Cr : mais il est souillé d'oxyde et le rendement Faraday ne dépasse pas 20 %.

Nous avons alors repris ces électrolyses en atmosphère d'argon. Le creuset en charbon de 50 mm de diamètre, servant d'anode, était fermé par un couvercle de graphite. Ce dernier comportait un orifice pour l'arrivée d'argon et un autre central, pour le passage d'une baguette cylindrique de charbon, à l'extrémité de laquelle était fixée une tige de molybdène de 5 mm de diamètre servant de cathode. La baguette de charbon était isolée du couvercle par une perle réfractaire.

En électrolysant du fluorure de chrome dissous dans les mélanges eutectiques de NaF avec LiF, CaF_2 ou MgF_2 , nous avons obtenu les résultats suivants, pour une intensité de 15 A.

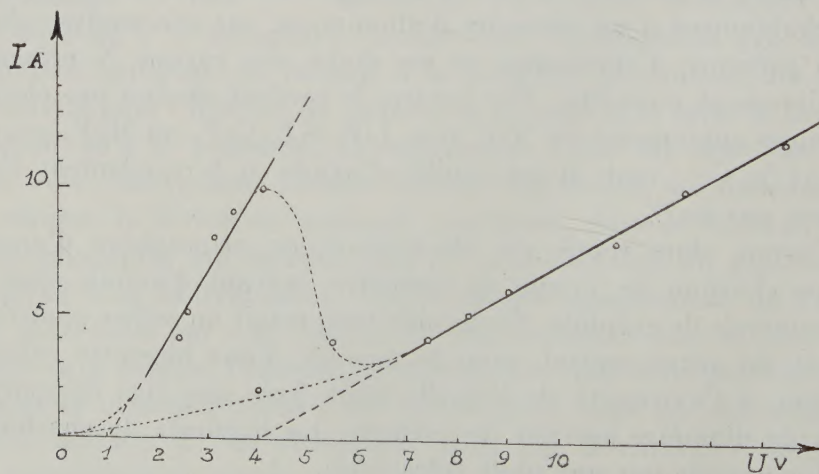
Bains.	Tempé- rature (°C).	Tension (V).	Durée (mn).	Rendement Faraday (%).	Analyse du produit	
					Fe %.	Cr %.
$\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 20 g....	800	3,5 à 6	90	29	2,6	96,8
2 NaF, 3 LiF : 130 g....						
$\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 20 g....	950	4	90	30	2,7	95,8
3,3 NaF, 1,7 CaF_2 : 130 g....						
$\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 20 g....	950	4	75	11	2,2	96,6
3 NaF, 5 MgF_2 : 130 g....						

Le chrome se dépose sous forme de dendrites; mais ces bains sont difficilement désagrégés par l'acide nitrique et la séparation du métal est très longue.

On évite cet inconvénient en utilisant le mélange eutectique 2 NaF, 3 KF.

Une étude plus poussée de l'électrolyse de ce bain additionné de fluorure de chrome, montre que la tension joue un rôle important. Suivant qu'elle est supérieure ou inférieure à environ 4 V, il se produit ou non un dégagement de fumées blanches, d'autant plus abondant que cette tension est plus élevée. Parallèlement, les rendements en chrome et la grosseur des cristaux sont d'autant plus faibles que la tension est plus forte.

Ceci provient du fait que le chrome se dépose dès que la tension est supérieure à 1 V, mais qu'au-delà de 4 V environ, il se produit un dépôt simultané de chrome et de métal alcalin. C'est ce que mettent en évidence les courbes I(U), relatives à nos différents essais (l'une d'elles est reproduite ci-dessous). On sait, en effet, que la tension de décomposition du fluorure de chrome est inférieure à celle des fluorures alcalins (7).



Voici quelques résultats d'essais, dans lesquels nous avons employé 130 g du mélange eutectique 2 NaF, 3 KF et 20 g de $\text{CrF}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Nos	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Rendement Faraday (%).	Analyse du produit	
						Fe %.	Cr %.
1.....	800	3 à 7	15	35	42	2,2	96,8
2.....	950	4	10	120	30	1,6	98,3
3.....	800	4	15	90	39	1,9	97,1
4.....	800	2,6 à 4,5	15	90	39	1,8	97,4

Dans les meilleures conditions de marche (essais 2, 3, 4), il est possible d'épuiser le bain en sels de chrome et d'obtenir avec un rendement Faraday de l'ordre de 40 %, un métal relativement pur se présentant sous forme de dendrites parfois très belles (essai n° 2) : le fer qu'il contient est dû aux impuretés des matières premières et en particulier du fluorure de chrome qui titre 0,8 % Fe_2O_3 . Il est cependant possible d'éliminer une partie de ce fer en effectuant une préélectrolyse à tension inférieure à 1 V. Grâce à ce procédé, nous avons pu obtenir des cristaux ne contenant plus que 0,8 % Fe pour 99,1 % Cr.

Une préparation du chrome analogue à celle de l'aluminium, qui consisterait à électrolyser le bain ci-dessus, additionné de sesquioxyde de chrome, ne peut être envisagée, car cet oxyde est insoluble dans les mélanges employés et il contamine le produit cathodique.

En électrolysant sous azote le fluorure de chrome dissous dans le mélange 2 NaF, 3 KF, on obtient un métal aussi pur que sous argon, mais avec des rendements un peu plus faibles, comme l'indiquent les deux essais suivants :

Température (°C).	Tension (V).	Intensité (A).	Durée (mn).	Rendement Faraday (%).	Analyse du produit	
					Fe %.	Cr %.
800.....	4	10	110	31	2,1	97,5
950.....	4	10	110	30	2,9	96,2

En somme, nos recherches ont abouti à une nouvelle méthode de préparation du chrome, consistant à électrolyser, sous atmosphère inerte (d'argon de préférence), le fluorure de chrome dissous dans des mélanges convenables de fluorures alcalins, en particulier dans l'eutectique 2NaF, 3KF, à des températures comprises entre 800 et 950°. Les rendements Faraday sont satisfaisants. Le chrome se sépare sous forme de belles dendrites, dont la pureté dépend uniquement de celle des fluorures employés.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) HAMPE, *Chem. Z.*, **12**, 1888, p. 171-173.

(2) KRUPPE, U. K. Patent, n° 197 887, 1922; D. R. P. 81, 1893, p. 225.

(3) W. J. KROLL, W. F. HERBERT et W. R. CARMODY, U. S. Bureau Mines Rep. of Invest. 4 732, 1950, 19 pages.

(4) H. NEES, Ger. 709 742, 17 juillet 1942.

(5) W. M. WEILL, Brit. 713 432, 11 août 1954.

(6) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1215.

(7) HERBERT H. KELLOG, *J. Metals*, 1951, Trans. A. I. M. E., p. 137.

M. **THÉODORE MONOD** adresse en hommage à l'Académie son Mémoire intitulé : *Hippidea et Brachyura ouest-africains*.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. **PIERRE MARTENS** et **ABILIO FERNANDES**, sont élus Correspondants pour la Section de Botanique, en remplacement de MM. *Ernst Gaumann*, élu Associé étranger et *Elmer Drew Merrill*, décédé, et MM. **UMBERTO D'ANCONA** et **PAUL BRIEN**, Correspondants pour la Section de Zoologie, en remplacement de MM. *David Keilin*, élu Associé étranger et *Albert Vandel*, élu Membre non résident.

DÉSIGNATIONS.

M. **RENÉ FABRE** est désigné pour représenter l'Académie à l'**INTERNATIONAL CONGRESS OF CLINICAL CHEMISTRY**, qui se tiendra à New York, du 9 au 14 septembre 1956.

CORRESPONDANCE.

M. **JEAN GIAJA**, élu Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° **CONSTANTIN SOROTCHINSKY** : *La Géologie trouve les voies nouvelles*.

2° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. de Witte en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. Van Meel et R. Verheyen* (1946-1949), fascicules 27 et 38.

3° *L'Universitaire, Science et Techniques*. (Alexandrie, Égypte). N° 1, janvier 1956.

ALGÈBRE. — *Sur une représentation des demi-groupes.*

Note de M. MARCEL PAUL SCHÜTZENBERGER, présentée par M. Georges Darmon.

On a défini antérieurement la notion de demi-groupe fondamental d'un processus régénératif ou d'un code ⁽¹⁾. Le problème d'indécomposabilité ergodique pour ces structures revient à caractériser les demi-groupes A possédant un seul idéal à droite ⁽²⁾ dont le groupe Γ (défini plus bas) est réduit à son élément neutre ε . Sa solution repose sur une représentation nouvelle qui sera seule discutée ici.

Notations. — Soit A sans zéro satisfaisant à la condition minimale. Soient $C_i (i \in I)$ et $C^j (j \in J)$ respectivement ses idéaux minimaux à droite et à gauche. $C = \bigcup_{i \in I} C_i = \bigcup_{j \in J} C^j$. Si $C_i = C_i \cap C^j$ possède un élément unité e_i^j — ce que l'on supposera toujours — on sait ⁽³⁾ qu'il existe un groupe Γ , des constantes γ_j^i dans Γ et une application $a \rightarrow \bar{a}$ de C dans Γ tels que $ab = c$, $a \in C_i^j$ et $b \in C_k^l$ entraînent $\bar{a} \gamma_j^k \bar{b} = \bar{c}$. On peut supposer que $\gamma_1^1 = \gamma_j^j = \varepsilon$.

Définition. — On appellera «ergodique à droite» la représentation de tout $x \in A$ par une matrice carrée X à indices dans J et à éléments dans $\Gamma \cup 0$ ($0\Gamma = \Gamma 0 = 0$) dont l'élément $\xi_j^{j'}$ est égal à $\bar{u}$ si $e_1^{j'} x = u \in C_1^{j'}$ et à 0 ailleurs. Si φ_i est une équivalence régulière sur Γ on désignera par φ_i l'homomorphisme de A associé à son «extension ergodique à droite», cette dernière étant définie par : $x \varphi_i y$, si et seulement si $\xi_j^{j'} \varphi_i \gamma_j^{j'}$ pour tout $j, j' \in J$. En particulier φ désignera l'homomorphisme $x \rightarrow X$ et φ_0 l'homomorphisme associé à φ_0 , la plus fine des équivalences sur Γ telles que $\gamma_j^i \varphi \gamma_j^{j'}$ pour tout i, j, j' .

PROPOSITION 1. — Une condition nécessaire et suffisante pour que $\varphi_i x \in \varphi_i C$ est qu'il existe deux indices j et k dans J et $\beta \in \Gamma$ tels que $\xi_j^{j''} = \gamma_j^k \beta$ si $j'' = j$ et $\xi_j^{j''} = 0$ si $j'' \neq j$.

Il suffit de calculer la matrice Y d'un élément générique de C pour voir que la condition est nécessaire. Réciproquement, si $\xi_j^{j''} = 0$ pour tout $j'' \neq j$ ces relations doivent exister car $y = x e_1^j$ appartient à C et $Y = X$ d'après les hypothèses faites sur les γ_j^i .

PROPOSITION 2. — φ_0 est la plus fine des équivalences ergodiques telles que φA ne possède qu'un seul idéal minimum à droite.

D'après les calculs précédents $e_1^j \varphi e_1^{j'}$ entraîne $\gamma_j^j \varphi \gamma_j^{j'}$ pour tout $j \in J$; d'autre part, pour tout i , si $j \neq j'$, $\varphi_0 e_1^j \neq \varphi_0 e_1^{j'}$.

PROPOSITION 3. — Soit une équivalence régulière à droite dont les classes $A_1, A_2, \dots, A_\alpha, \dots$ sont telles que $\alpha \neq \alpha' \Rightarrow C \cap A_\alpha \neq C \cap A_{\alpha'} = C_\alpha \neq \emptyset$ pour tout $\alpha \neq \alpha'$. La représentation ergodique à droite est isomorphe à la représentation à droite de A sur les classes A_α .

$X = Y$ est équivalent à $Cx = cy$ pour tout $c \in C$ puisque $c \in C_i^j$ entraîne

$ce_1^j = c$ et $ce_1^j x = cu$ avec $u \in C^j$. D'autre part : $\mathfrak{C}_\alpha x \neq \emptyset$ pour tout α . Donc $\mathfrak{A}_\alpha x \cap \mathfrak{A}_\alpha y = \emptyset$ est équivalent à : $\mathfrak{C}_\alpha x \cap \mathfrak{C}_\alpha y = \emptyset$.

Soit en particulier la relation γ , fermeture de transitivité de χ_0 définie par $x\chi_0 y$, si et seulement si, pour quelques $q, q' \in Q \cup \emptyset$: $x = qt$; $y = q't$. Soit $\bar{\gamma}$ la relation : pour tout $z \in A$, $zx\gamma zy$.

PROPOSITION 4. — Si A possède un sous-demi-groupe Q net à droite ⁽²⁾, unitaire à gauche ⁽²⁾, la représentation ergodique à droite est une représentation isomorphe du quotient de A par γ . En particulier si A est syntactiquement simple ⁽⁴⁾ par rapport à Q , la représentation ergodique à droite est une représentation isomorphe de A .

Q , net à droite, contient tous les e_i^j ($i \in I$) pour au moins un $j_0 \in J$. Donc $\bar{\gamma}$ vérifie les conditions de la proposition 3 car à tout $x \in A$, il correspond au moins un $c \in C$ — par exemple $e_1^{j_0} x$ — tel que $c\chi x$. Si A est syntactiquement simple les classes pour γ coïncident par hypothèse avec les classes pour l'équivalence principale à droite ⁽²⁾ attachée à Q .

⁽¹⁾ M. P. SCHÜTZENBERGER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 862.

⁽²⁾ P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 8 et *Rend. Matem.*, 5^e série, 10, 1951, p. 195.

⁽³⁾ SUSCHKEVITSCH, *Math. Ann.*, 99, 1928, p. 30.

⁽⁴⁾ L'équivalence appelée « syntactique » dans ⁽¹⁾ avait déjà été définie et étudiée par M. TEISSIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1987.

TOPOLOGIE. — Sur les feuilletages analytiques.

Note de M. ANDRÉ HAEFLIGER, présentée par M. Jean Leray.

On déduit d'un lemme sur les structures feuilletées analytiques de codimension 1 quelques propriétés, en particulier l'impossibilité de construire des feuilletages analytiques de codimension 1 sur les sphères et, sous certaines conditions, l'existence d'un facteur intégrant pour une forme de Pfaff analytique complètement intégrable.

Soit V une variété analytique réelle de dimension n munie d'un feuilletage analytique de codimension 1, c'est-à-dire d'une structure feuilletée analytique ⁽¹⁾ dont les feuilles sont de dimension $n - 1$. Une transversale fermée sera par définition une application différentiable τ du cercle C ($0 \leq \theta \leq 2\pi$) dans V telle que le vecteur vitesse $\dot{\tau}(\theta)$ soit transversal à l'élément de contact tangent à la feuille passant par $\tau(\theta)$.

LEMME FONDAMENTAL. — Soit V une variété analytique réelle munie d'un feuilletage analytique $\mathcal{F}$ de codimension 1; s'il existe une transversale fermée τ , l'élément α du groupe de Poincaré de V représenté par τ engendre un sous-groupe cyclique infini.

Esquissons la démonstration. Si $n = 2$, le lemme est immédiat; on suppo-

sera donc $n > 2$. On peut considérer que τ est une application dans V différentiable partout de rang 1 du cercle C défini par l'équation $x_1^2 + x_2^2 = 1$ dans le plan de coordonnées (x_1, x_2) ; si τ est homotope à une application constante, elle se prolonge en une application continue du disque D défini par $x_1^2 + x_2^2 \leq 1$; cette application peut être approchée par une application différentiable f' qui prolonge τ et qui est partout de rang 2 [sauf peut-être, si $n = 3$, en un nombre fini de points cuspidaux où le rang s'abaisse à 1] ⁽²⁾. De plus f' peut être approchée elle-même par une application différentiable f telle que la structure feuilletée avec singularités $\mathcal{F}$ induite sur D par f (les feuilles de $\mathcal{F}_0$ sont les composantes connexes des images réciproques par f des feuilles de $\mathcal{F}$) présente un nombre fini de points singuliers qui sont du même type que ceux d'une fonction numérique non dégénérée (centre ou point-selle); ceci résulte du fait qu'on peut « régulariser » ⁽²⁾ l'application f' composée avec les projections locales de V dans la droite numérique associées canoniquement aux ouverts distingués de $\mathcal{F}$ ⁽³⁾. On montre alors que si le feuilletage $\mathcal{F}$ est analytique, le feuilletage $\mathcal{F}_0$ de D , dont les feuilles coupent transversalement le bord C de D , doit admettre d'autres points singuliers que ceux qui sont mentionnés plus haut, ce qui entraîne une contradiction. L'application τ n'est donc pas homotope à zéro dans V . Il est clair enfin que l'élément α engendre un groupe cyclique infini, car la $p^{\text{ième}}$ puissance de α est représentée par la transversale τ^p .

L'application du lemme précédent donne le

THÉOREME 1. — *Soit V une variété analytique réelle munie d'un feuilletage de codimension 1. Si le groupe de Poincaré de V n'a que des éléments d'ordre fini, alors :*

1° *la variété V n'est pas compacte;*

2° *toute feuille est fermée.*

Démonstration. — 1° Si V était compacte, on pourrait toujours trouver une transversale fermée et d'après le lemme, elle représenterait un élément d'ordre infini du groupe de Poincaré de V .

2° On peut se ramener au cas où le feuilletage est transversalement orientable ⁽⁴⁾ en passant au besoin à un revêtement à deux feuillets de V . L'intersection d'un ouvert distingué arbitraire avec une feuille est alors connexe, sinon on pourrait construire une transversale fermée.

Remarques. — *a.* Si le feuilletage est transversalement orientable, l'espace quotient de V par la relation d'équivalence dont les classes sont les feuilles de V est une variété analytique à une dimension (en général non séparée) simplement connexe; si elle est à base dénombrable, on peut construire sur V une fonction numérique f continue, strictement croissante, telle que les feuilles soient les composantes connexes des variétés de niveau de f ⁽⁷⁾, ⁽⁴⁾. Ceci s'applique en particulier aux feuilletages analytiques de codimension 1 de l'espace numérique R^n .

b. L'exemple classique ⁽³⁾ du feuilletage de la sphère de dimension 3 par des feuilles de dimension 2 montre qu'il peut exister des feuilletages non analytiques de codimension 1 sur des variétés compactes simplement connexes; dans l'exemple cité, le champ des éléments de contact tangents aux feuilles peut être approché par des champs analytiques, mais ils ne peuvent être complètement intégrables.

Signalons encore la conséquence suivante du lemme :

THÉORÈME 2. — *Soit V une variété analytique munie d'un feuilletage analytique de codimension 1 et supposons que le groupe de Poincaré de V possède un sous-groupe cyclique infini d'indice fini. Il existe alors au moins une feuille compacte et il n'y a pas de feuille localement partout dense.*

Formes de Pfaff analytiques complètement intégrables. — Disons qu'une forme de Pfaff ω est non dégénérée si elle ne s'annule identiquement qu'en un nombre fini de points isolés et si, en ces points, la forme quadratique définie par les dérivées partielles du premier ordre des coefficients de ω est non dégénérée.

THÉORÈME 3. — *Soit V une variété analytique réelle compacte de dimension $n > 2$ et dont le groupe de Poincaré est fini. Si ω est une forme de Pfaff analytique sur V non dégénérée et complètement intégrable, alors ω admet un facteur intégrant global de classe C^∞ .*

Ce théorème est l'analogue global d'un théorème local donné par G. Reeb ⁽⁴⁾. Il se démontre en remarquant que le complémentaire $\tilde{V}$ dans V de la réunion des points singuliers de ω a le même groupe de Poincaré que V. On applique alors le théorème 1 au feuilletage défini par ω dans $\tilde{V}$; en vertu de la remarque a, on peut construire une fonction numérique $\tilde{f}$ constante sur les feuilles; comme V a été supposée compacte, on peut s'arranger pour que $\tilde{f}$ soit différentiable de classe C^∞ (ou même analytique par morceaux) et de gradient partout différent de zéro. La fonction $\tilde{f}$ se prolonge en une fonction f définie sur V et l'équation $\omega = 0$ est équivalente à $df = 0$.

Le théorème est encore vrai si V n'est pas compacte et si on l'applique à la forme induite par ω sur un ouvert relativement compact de V. Si $n = 2$, on doit supposer que ω ne présente comme points singuliers que des centres ou des points-selle pour que la conclusion reste valable.

(1) G. EHRESMANN, *Red. di Mat. e delle sue appl.*, 5^e série, 10, Roma, 1951.

(2) R. THOM, *Ann. Inst. Fourier*, 1955, ou *Exposé au séminaire Bourbaki*, mai 1956.

(3) G. REEB, *Act. scient. et ind.*, Hermann 1952, p. 102.

(4) A. HAEFLIGER, *Colloque de topologie de Strasbourg*, 1955.

(5) G. REEB, *loc. cit.*, p. 112.

(6) *loc. cit.*, p. 153.

(7) G. REEB, *Colloque de topologie de Strasbourg*, 1955.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur quelques points de la théorie de la détection quadratique du bruit de fond.* Note (*) de MM. **ANDRÉ BLANC-LAPIERRE**, **PIERRE DUMONTET** et **MICHEL SAVELLI**, présentée par M. Georges Darmois.

Les auteurs étudient le spectre de $X^2(t) + S^2(t)$ où $X(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire laplacienne et où $S(t)$ est la transformée de $X(t)$ dans certains filtres linéaires particuliers.

Introduction. — Faisons d'abord une remarque évidente. Pour mesurer la puissance moyenne du signal électrique $X(t) = \cos 2\pi\nu_0 t$, on peut l'injecter dans un détecteur quadratique qui élabore $Y(t) = X^2(t)$. En plus de la valeur moyenne cherchée $\bar{Y} = \bar{X}^2 = 1/2$, on trouve, dans $Y(t)$, deux raies correspondant aux fréquences $2\nu_0$ et $-2\nu_0$ auxquelles sont associées des puissances moyennes égales à $1/16$. Ces raies correspondent à des oscillations autour de la moyenne (qui sont d'ailleurs, en général, au moins partiellement éliminées par la sélectivité de l'appareil basse fréquence). Pour concentrer tout le spectre de $Y(t)$ sur $\nu = 0$, on pourrait introduire le signal « en quadrature » $Q(t) = \sin 2\pi\nu_0 t$, détecter et mesurer $\bar{Y}(t) = X^2 + Q^2 = 1$. Le spectre de $Y(t)$ se réduit alors à la raie $\nu = 0$; on a éliminé les raies « haute fréquence » $\pm 2\nu_0$.

Il nous a paru intéressant de voir quels étaient les développements de cette remarque évidente lorsque $X(t)$ était une tension de bruit gaussien correspondant à une étroite bande de fréquences.

2. *Somme du signal détecté et du signal en quadrature détecté.* — Soit maintenant

$$(1) \quad X(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i \nu t} dx(\nu) = 2 \int_0^{+\infty} \cos[2\pi \nu t + \theta(\nu)] |dx(\nu)|$$

une fonction aléatoire réelle, stationnaire, laplacienne, de spectre de puissance définie par $f(\nu) d\nu = E\{|dx(\nu)|^2\}$. Nous désignerons par A l'intégrale de f de $-\infty$ à $+\infty$ et par μ le produit de composition $[f.f]^+$. Nous supposons le spectre $f(\nu)$ limité aux deux bandes $\nu_0 - \Omega < |\nu| < \nu_0 + \Omega$, $[\nu_0 > 0, \Omega > 0 \text{ et } \nu_0 > 2\Omega]$. Le signal en quadrature $Q(t)$ associé à $X(t)$ (¹) [voir F. A. (²), p. 357] s'obtient en transformant $X(t)$ dans un filtre linéaire (voir F. A., p. 342) de gain $-i\sigma(\nu)$ où $\sigma(\nu)$ vaut $+1$ si $\nu > 0$, 0 si $\nu = 0$ et -1 si $\nu < 0$. $Q(t)$ et $X(t)$ ont même spectre de puissance moyenne. Il est représenté sur la figure 1 pour $f \equiv 1$ dans les bandes où $f(\nu) \neq 0$ (spectre rectangulaire). Les propriétés spectrales de $Y_1(t) = X^2(t)$ sont bien connues [(³), (⁴) et F. A., p. 429]. On sait que l'on a une raie pour $\nu = 0$ qui correspond à $[E\{Y\}]^2 = A^2$ et un spectre de densité $2\mu(\nu)$, ce dernier se décomposant en une bande de basses fréquences (B. F.) correspondant à $|\nu| < 2\Omega$

et deux bandes de hautes fréquences symétriques (H. F.) correspondant à

$$2\nu_0 - 2\Omega < |\nu| < 2\nu_0 + 2\Omega.$$

La figure 2 représente ces propriétés spectrales dans le cas du spectre rectangulaire précédent.

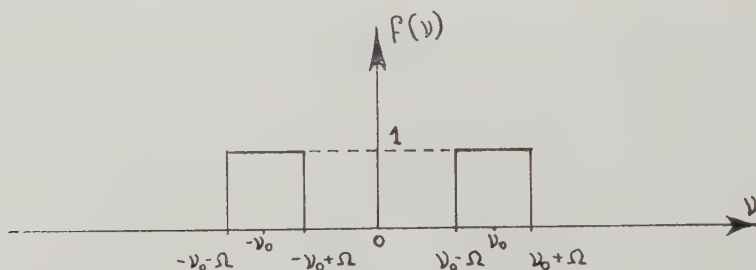


fig. 1

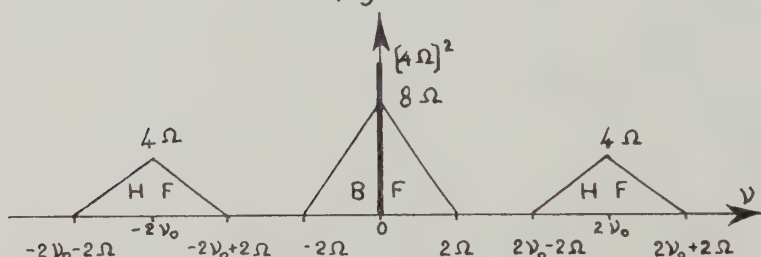


fig. 2

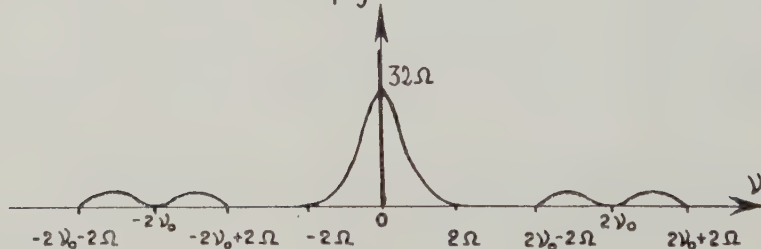


fig. 3

Considérons maintenant $Y(t) = X^2(t) + Q^2(t)$.

THÉORÈME. — *Le spectre de puissance moyenne de $Y(t)$ présente les propriétés suivantes :*

- 1° $Y(t)$ possède une raie pour $\nu = 0$ dont la contribution est $4A^2$;
- 2° $Y(t)$ possède un spectre B. F. de densité $8\mu(\nu)[|\nu| < 2\Omega]$;
- 3° $Y(t)$ ne possède plus de bandes H. F. son spectre se réduit à la bande B. F. précédente.

3. Généralisations diverses. — On peut généraliser les résultats précédents en remplaçant $Q(t)$ par $S(t)$ qui se déduit de $X(t)$ par transformation dans un filtre de gain $e^{i\varphi(\nu)}$ avec $\varphi(\nu) = \sigma(\nu)[a|\nu| + b]$ où a et b sont réels.

On trouve alors, pour le spectre B. F., une densité $4\mu[\nu][1 + \cos a\nu]$ et, pour le spectre H. F., une densité $4\mu(\nu)[1 + \cos(2b + a\nu)]$. La figure 3 représente cette situation dans le cas particulier où $a = \pi/2\Omega$ et où $b = (\pi/2)[1 - \nu_0\Omega]$.

Cas particuliers. — Si l'on fait $b = 0$, on a $\varphi(\nu) = a\nu$. $S(t)$ est alors la fonction qui se déduit de $X(t)$ par une translation $-a/2\pi$.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) J. VILLE, *Câbles et Transmission*, 1948, p. 61.

(²) A. BLANC-LAPIERRE et R. FORTET *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953. Les renvois à cet Ouvrage sont indiqués dans le texte par l'abréviation F. A.

(³) K. FRANZ, *Elektrische Nachrichten Technik*, **17**, 1940, p. 215.

(⁴) S. O. RICE, *Bell Syst. Tech. J.*, **23**, 1944, p. 282 et **24**, 1945, p. 46.

THERMOCINÉTIQUE. — *Le problème de la barre en régime périodique quelconque, les propriétés physiques dépendant de la température.* Note (*) de M. PIERRE VERNOTTE, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans une Note précédente (¹), dont nous reprenons les notations, nous avons indiqué quelles complications apportait à la méthode classique de mesure de la conductivité thermique λ , fondée sur l'observation du régime périodique dans la barre, la variabilité des propriétés physiques avec la température. Il résulte des formules données que la méthode classique reste parfaitement applicable si le phénomène thermique provoqué est petit, les termes correctifs contenant les produits des coefficients de température (supposés petits) par les carrés des amplitudes. Si donc on peut alors négliger les termes en T^2 , on peut aussi traiter très simplement le cas non exceptionnel où, étudiant la conductivité à température élevée, on a logé la barre-éprouvette suivant l'axe d'un four cylindrique si étroit que le chauffage périodique d'une portion de la barre, en vue de la mesure de λ , empêche la température θ de l'enceinte d'être constante. L'équation de la chaleur est alors

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{hp}{s} [T - \theta(x, t)].$$

On se donnera la solution en T et θ sous la forme

$$\begin{aligned} T &= T_0 e^{-mx} \sin(\omega t - \mu x), \\ \theta &= \theta_0 e^{-mx} \sin(\omega t - \mu x + \varphi). \end{aligned}$$

On a appelé T et θ , respectivement, les termes fondamentaux des phénomènes périodiques correspondants.

Cette dernière formule exprime que le phénomène θ est commandé immédiatement par le phénomène T , mais avec décalage.

La discussion, conduite à la manière classique, donne, pour la détermination de λ et de h à partir des résultats expérimentaux m , μ et φ , les deux relations, très voisines des résultats classiques :

$$(m^2 - \mu^2)\lambda - \frac{hp}{s} + \frac{hp}{s} \frac{\theta_0}{T_0} \cos \varphi = 0,$$

$$2m\mu\lambda - c\rho\omega - \frac{hp}{s} \frac{\theta_0}{T_0} \sin \varphi = 0.$$

2. Supposons le phénomène thermique trop important pour que l'on puisse négliger les termes non linéaires, et soit une expérience où la densité de flux de chaleur, à l'origine, soit périodique de pulsation fondamentale ω , *sans être sinusoïdale*. La fonction U s'exprime ⁽¹⁾ par

$$(1) \quad U = f_0(x) + f_1(x) \sin(\omega t - \varphi_1) + f_2(x) \sin(2\omega t - \varphi_2) + f_3(x) \sin(3\omega t - \varphi_3) + \dots,$$

formule où, cette fois, les f ont tous le même ordre de grandeur. Aucun terme n'étant négligeable dans le carré U^2 , les carrés et les doubles produits introduisent, pour chaque catégorie de termes, respectivement, indépendants du temps, ou de pulsation ω , 2ω , 3ω , ..., une infinité de constituants, d'où grande complication. On calcule ainsi

$$\begin{aligned} U^2 = & f_0^2 + \frac{1}{2}(f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + \dots) + 2f_0f_1 \sin(\omega t - \varphi_1) \\ & + f_1f_2 \cos(\omega t + \varphi_1 - \varphi_2) + f_2f_3 \cos(\omega t + \varphi_2 - \varphi_3) + \dots \\ & + 2f_0f_2 \sin(2\omega t - \varphi_2) - \frac{1}{2}f_1^2 \sin(2\omega t - 2\varphi_1) \\ & + f_1f_3 \cos(\omega t + \varphi_1 - \varphi_3) + \dots \end{aligned}$$

Supposons, pour ne pas alourdir, que seule la conductivité dépende de la température sous la forme $\lambda = \lambda_0(1 + aT)$, a étant petit. On a l'équation en U :

$$(2) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \left(m^2 + \frac{1}{D_0} \frac{\partial}{\partial t} \right) (U - aU^2),$$

et il en résulte, pour les fonctions f_0 et f_1 , les équations

$$\begin{aligned} f_0'' = & m^2 [f_0 - a(f_0^2 + f_1^2 + f_2^2 + \dots)], \\ (f_1'' - f_1\varphi_1'^2) \sin(\omega t - \varphi_1) = & (2f_1'\varphi_1' + f_1\varphi_1'') \cos(\omega t - \varphi_1) \\ (3) \quad = & m^2 \{ f_1 \sin(\omega t - \varphi_1) - a[2f_0f_1 \sin(\omega t - \varphi_1) + f_1f_2 \cos(\omega t + \varphi_1 - \varphi_2) + \dots] \} \\ & + \frac{\omega}{D_0} \{ f_1 \cos(\omega t - \varphi_1) - a[2f_1f_2 \cos(\omega t - \varphi_1) - f_1f_2 \sin(\omega t + \varphi_1 - \varphi_2) - \dots] \}. \end{aligned}$$

Les mesures ne portent que sur f_0 et f_1 , qu'on isolera des relevés par la formule de Fourier. Les fonctions $f_2, f_3, \dots$ n'intervenant que dans les termes en a , il suffira de considérer leur partie principale, calculée comme si l'équation était linéaire.

Nous prendrons donc, pour $i \geq 2$,

$$\varphi_i = \mu_i x, \quad f_i = A_i e^{-M_i x},$$

μ_i et M_i étant, quel que soit i , liées par les équations :

$$2 D_0 M_i \mu_i = i \omega,$$

$$M_i^2 - \mu_i^2 = m^2.$$

Quant aux fonctions f_1 et φ_1 , dont nous devons connaître la partie principale et les termes en a , nous chercherons, comme dans la Note précitée, φ'_1 et f_1 , respectivement, sous la forme

$$\varphi'_1 = \mu_1 + H_1 e^{-m x},$$

$$f_1 = A_1 e^{-M_1 x} + B_1 e^{-(m+M_1)x} + [C_1 \cos(2\mu_1 - \mu_2)x + D_1 \sin(2\mu_1 - \mu_2)x] e^{-(M_1+M_2)x} + \dots,$$

les coefficients petits H_1 , B_1 , C_1 , D_1 , et ceux correspondant à l'intervention des fonctions f_3 , ..., étant calculés par les deux équations différentielles obtenues en dissociant dans l'équation (3), les termes en $\sin(\omega t - \varphi_1)$ et $\cos(\omega t - \varphi_1)$. Les calculs aboutissent mais sont trop complexes pour être aisément exploitables; aussi, quand on doit tenir compte de la variabilité des caractéristiques physiques, est-il préférable de travailler en imposant une densité de flux de chaleur fonction *sinusoïdale* du temps.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2808.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure de la constante diélectrique complexe dans le thiacyclohexane solide.* Note (*) de M^{me} **LYDIA REINISCH**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié la constante diélectrique complexe, $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$ du thiacyclohexane, $C_5H_{10}S$ dans une gamme de fréquences allant de 80 c/s à 400 kc/s et pour des températures comprises entre -180 et $-20^\circ C$. Il existe pour cette substance à l'état solide des mesures calorimétriques exhaustives effectuées par Waddington et ses collaborateurs (¹). Les résultats de ces recherches nous ont servi de points de comparaison et nous les reproduisons dans le tableau synoptique.

L'échantillon que le U. S. Bureau of Mines Laramie, Wyoming, a mis à notre disposition, avait un point de fusion de $+19^\circ C$ et à l'origine une teneur d'impureté de $0,06 \pm 0,06$ mole %.

Au cours d'augmentations lentes de la température ($\sim 1^\circ/10$ mn) nous avons fait les observations suivantes. Les courbes $\varepsilon' = f(T)$ présentent pour toutes les fréquences de mesure un saut brusque de la partie réelle ε' à $-67^\circ C$,

l'amplitude de ce saut dépendant de la fréquence et diminuant lorsque celle-ci augmente. Les courbes $\varepsilon'' = f(T)$ présentent un maximum aigu à la même température. Des phénomènes analogues se reproduisent vers -30°C (fig. 1).

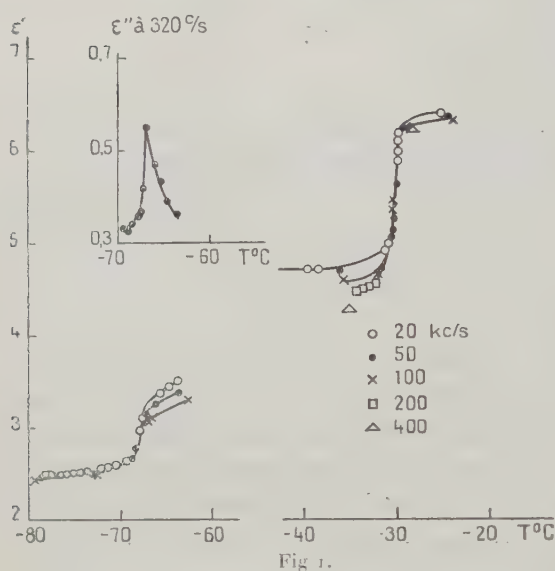


Fig. 1.

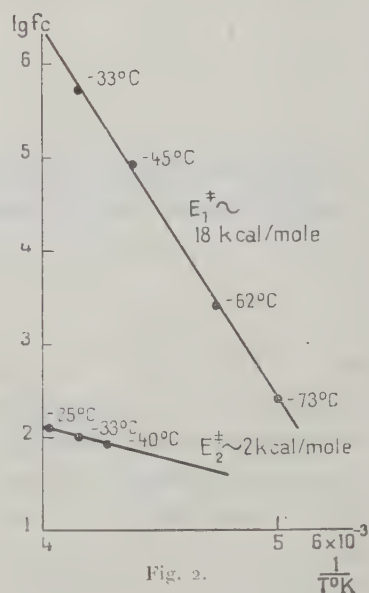


Fig. 2.

Les températures de transition ainsi observées étaient parfaitement reproductibles au cours d'une dizaine d'expériences à température croissante. Si par contre on effectue les mesures quand la température diminue, on constate une légère hystérésis de l'ordre de 1°C pour la transition à -30°C , tandis que la transition à -67°C se produit exactement à la même température que précédemment; celle-ci peut alors être déterminée à $\pm 0,3^\circ\text{C}$ près. Nous n'avons décelé dans la région de température autour de -70°C qu'une seule transformation. Ceci semble indiquer que du point de vue diélectrique les deux transitions consécutives et probablement interdépendantes observées par Waddington et ses collaborateurs à -73 et -66°C se trouvent confondues en une seule. Celle-ci a alors le caractère d'une transition du premier ordre (maximum aigu des pertes; palier de la courbe de réchauffement).

L'analyse plus poussée des mesures diélectriques n'était possible qu'à partir de calculs de moyennes; les valeurs absolues de ε' et de ε'' accusent, en effet, des écarts de l'ordre de 3 % pour ε' et de 5 % pour ε'' pour les différentes séries d'expériences. Ces écarts sont peut-être liés à une anisotropie de ε^* au moins dans l'une des phases considérées; cette anisotropie se manifesterait macroscopiquement à cause du faible volume utile de notre condensateur ($\sim 5 \text{ cm}^3$) par rapport aux dimensions des cristaux. On peut prévoir que la cause d'erreur incriminée ne se répercutera que faiblement sur les fréquences critiques tandis qu'elle aura une influence beaucoup plus grande sur les valeurs limites de la

constante réelle ε_0 et ε_∞ , ainsi que sur la distribution des temps de relaxation. Ceci a été effectivement vérifié sur les diagrammes de Cole et Cole [$\varepsilon'' = f(\varepsilon')$].

Dans ce qui suit nous résumerons les résultats obtenus à l'aide des diagrammes de Cole et Cole et par l'emploi de la formule des vitesses de réactions

$$\ln fc = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}}$$

qui permet la détermination de l'énergie d'activation des processus de relaxation observés. A la température de l'azote liquide ε' est de 2,3 pour toutes les fréquences jusqu'à 80 c/s et les pertes sont inexistantes. L'ouvrage de Beilstein⁽²⁾ indique pour C_3SH_{10} $n_D^{(18^\circ)} = 1,5046$, donc $n_D^{2(18^\circ)} = 2,26$. L'indice de réfraction augmentant avec la densité, il s'ensuit qu'à $-190^\circ C$, $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty = n^2$. Il semble donc que les contributions de la polarisation atomique et de la polarisation de libration soient négligeables.

A partir de -80° des pertes apparaissent et ε' pour les fréquences inférieures à 12 k c/s augmente. Le phénomène de relaxation ainsi observé subsiste après la première transition; il est caractérisé par une faible distribution de temps de relaxation et une forte énergie d'activation (*fig. 2*) $\Delta E^\ddagger = 18$ k cal/mole; $\Delta S^\ddagger = 48$ u. e. Nous n'avons plus pu observer cette dispersion au-dessus de -30° , sa fréquence critique excédant notre gamme de fréquences. Nous ne savons donc pas si elle subsiste au-delà de la deuxième transition.

Vers $-40^\circ C$ une seconde dispersion apparaît dans notre domaine de fréquence.

Voici ses caractéristiques : faible distribution de temps de relaxation, faible énergie d'activation (~ 2 k cal/mole), persistance amplifiée après la transition.

T (°C).	Transitions observées.	S _{latent} .	Fréquences critiques		Distribution		$\varepsilon_{0,1}$.	$\varepsilon_{\infty,1}$.	$\varepsilon_{0,2}$.	$\varepsilon_{\infty,2}$.
			f_{c_1} (c/s).	f_{c_2} (c/s).	α_1 .	α_2 .				
-73...	—	—	250	—	140	—	3,5	2,5	—	—
-72...	Wadd. et coll.	1,303	—	—	—	—	—	—	—	—
-67...	Présent travail	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-66...	Wadd. et coll.	Trans. 2.	—	—	—	—	—	—	—	—
-62...	—	—	2 400	—	140	—	5,0	3,2	—	—
-45...	—	—	80 000	—	180	—	4,8	3,4	—	—
-40...	—	—	—	85	—	165	—	—	5,4	4,6
-33...	Wadd. et coll.	7,742	—	—	—	—	—	—	—	—
-33...	—	—	500 000	100	160	180	4,8	3,4	5,8	4,8
-30...	Présent travail	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-25...	—	—	—	120	—	160	—	—	8,4	6,4
+19...	Wadd. et coll.	Fusion	—	—	—	—	—	—	—	—
		2,002								

(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) J. P. Mc CULLOUGH, K. L. FINKE, W. N. HUBBARD, W. D. GOOD, R. E. PENNINGTON, J. F. MESSERLY et J. WADDINGTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 2661.

(²) *Hdbch. d. org. Chemie*.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la production d'ondes électromagnétiques lentes à l'aide de nappes de courant cylindriques*. Note de MM. **FRANÇOIS BERTEIN** et **WASSEK CHAHID**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait qu'il est possible de produire des ondes électromagnétiques lentes (de vitesse $v < c$), à l'intérieur d'un guide constitué par un conducteur en forme d'hélice circulaire. Un conducteur de forme plus complexe tracé sur un cylindre offre, à l'égard de ces mêmes ondes, des modalités d'obtention sensiblement plus étendues et susceptibles d'être mises à profit dans les problèmes d'interaction entre ondes et particules.

Le conducteur est supposé enroulé sur le cylindre de rayon a de manière que les diverses spires C se déduisent les unes des autres par translation le long de l'axe Oz .

Les spires sont de forme quelconque, mais assez voisines les unes des autres pour que l'on puisse traiter le problème comme s'il s'agissait d'une nappe continue de courant. $z = \zeta(\theta)$ représentera l'équation connue d'une des lignes C , le pas étant désigné par $p = \zeta(2\pi) - \zeta(0)$.

Les conditions aux limites du problème sont fixées par la direction des lignes de courant C sur le cylindre; ce sont les suivantes :

$$(1) \quad \begin{cases} \vec{E}_i \equiv \vec{E}_e, \\ \vec{H}_i - \vec{H}_e \perp C \end{cases}$$

(t , tangentiel; i , intérieur; e , extérieur).

La recherche des ondes électromagnétiques montre l'existence de modes sinusoïdaux progressifs le long de Oz . Chaque mode est formé par une superposition d'ondes de type E et d'ondes de type H , affectées de coefficients appropriés, respectivement A_m et B_m . En d'autres termes, un mode s'écrit, en notation complexe et en coordonnées cylindriques (r, z, θ) , à l'intérieur du cylindre :

$$(2) \quad \begin{cases} E_z = \sum_m A_m I_m(\gamma r) e^{jm\theta} e^{j(\omega t - \beta z)}, \\ H_z = \sum_m B_m I_m(\gamma r) e^{jm\theta} e^{j(\omega t - \beta z)}, \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

$$\gamma^2 = \beta^2 - k^2, \quad k = \frac{\omega}{c}.$$

A l'extérieur, il convient de remplacer $A_m B_m$ par un autre jeu de coefficients $A'_m B'_m$, et les fonctions de Bessel $I_m(\gamma r)$ par $K_m(\gamma r)$.

Les autres composantes se déduiraient de E_z et H_z à l'aide de relations bien connues chez les ondes des types E et H. On posera dans la suite $I_m(\gamma a) = I_m$, etc.

En vertu des conditions aux limites, A'_m et B'_m se ramènent d'une part à A_m et B_m :

$$(3) \quad A'_m = A_m \frac{I_m}{K_m}, \quad B'_m = B_m \frac{I'_m}{K'_m};$$

les A_m et B_m sont d'autre part déterminés comme suit, dans le cas $\gamma a \gg 1$, auquel nous nous bornerons ici : on détermine tout d'abord les coefficients a_m par

$$(4) \quad \sum_m \left[\frac{-sK}{2aI_m K_m} + m \frac{\beta}{a} - \frac{\gamma^2}{a} \frac{d\zeta}{d\theta} \right] a_m e^{jm\theta} = 0 \quad (s = \pm 1);$$

A_m et B_m s'en déduisent ensuite par

$$A_m = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon} I_m} a_m,$$

$$B_m = -j \frac{2s\gamma a K'_m}{\sqrt{\mu}} a_m.$$

Examinons tout particulièrement l'existence des ondes lentes, $v \ll c$, d'où résulte $\beta \neq \gamma \gg K$. Posons

$$u = \sum a_m e^{jm\theta},$$

u n'est autre que la composante E_z prise sur la surface cylindrique. Il est possible d'utiliser une valeur asymptotique de $I_m K_m$ permettant de ramener l'équation (4) à la relation très simple :

$$(5) \quad \frac{du}{d\theta} - ja \left(sK + \frac{\beta}{a} \frac{d\zeta}{d\theta} \right) u = 0,$$

d'où l'expression des solutions u :

$$(6) \quad \begin{cases} u = e^{j(sKa\theta + \beta_{ns}\zeta)}, \\ \beta_{ns} = \frac{2\pi(n - sKa)}{\rho} \end{cases}$$

(longueur d'onde dans la structure $\lambda_{ns} = p/n - sKa$).

Les relations (6) fournissent aisément la solution du problème, du moins à l'approximation envisagée. On observe pour chaque valeur de n l'existence d'une infinité de modes possibles; chaque valeur de n fournit deux modes en vertu des deux signes $s = \pm 1$. A chaque mode de vitesse v correspond un mode de vitesse $(-v)$ défini par la fonction conjuguée.

Envisageons le point de vue de l'interaction d'une des ondes précédentes avec un faisceau de particules se déplaçant suivant Oz ; un mode utile doit avant tout contenir un terme de révolution $m = 0$ ($E_z \neq 0$ sur Oz).

Dans le cas de l'hélice usuelle l'on a $m = n$, ce qui limite n à la valeur zéro. Mais dans le cas plus général envisagé ici il n'en est plus de même de sorte que l'on pourra adopter un *mode supérieur* ($n > 0$) *sensiblement plus lent* : $n = 1$ donne par exemple d'après (6) une longueur d'onde de l'ordre de grandeur du pas p .

Il est, d'autre part, avantageux de choisir pour les spires C une forme telle que le mode recherché se réduise pratiquement à son terme utile, $m = 0$. Il en est ainsi si u prend une valeur constante, d'où la nécessité de spires en forme de marches successives.

L'approximation supérieure ne change pas fondamentalement ces conclusions qui restent de même valables qualitativement en dehors de l'hypothèse $\gamma a \gg 1$.

SPECTROSCOPIE. — *L'analyse du spectre de l'ammoniac et les spectres des comètes.*

Note de M. **PAUL PROISY**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. L'étude du spectre de l'ammoniac observé dans des conditions variées (flamme, décharges sous des pressions et avec des intensités diverses) a fait connaître les différentes émissions que peut donner la molécule NH_3 bandes $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ ⁽¹⁾, ⁽²⁾, $c^4\Pi \rightarrow a^4\Delta$ ⁽²⁾ et $d^4\Sigma \rightarrow c^4\Pi$ ⁽³⁾ dans l'ultraviolet, et $c^4\Pi \rightarrow b^4\Sigma$ ⁽⁴⁾ dans la partie visible du spectre.

Lorsque la pression du gaz est suffisante, on observe encore dans le visible une bande diffuse, avec deux maxima d'intensité : la bande de Schuster, attribuée à NH_3 ⁽⁵⁾. Cette bande disparaît quand on diminue la pression, et l'on observe un spectre formé de nombreuses raies que l'on désigne sous le nom de « bande α » ⁽⁶⁾.

2. Les modifications que l'on observe dans la bande α quand on fait varier les conditions d'observation mettent en évidence la complexité de cette bande, et permettent d'effectuer un groupement des raies d'après les conditions nécessaires à leur apparition. La comparaison d'un spectre de l'ammoniac obtenu à basse pression avec une excitation réduite ⁽⁷⁾ avec le spectre obtenu par W. B. Rimmer ⁽⁸⁾ sous une pression plus élevée permet de distinguer trois groupes de raies :

— Groupe A : raies disparues ou affaiblies à basse pression avec excitation réduite;

— Groupe B : raies dont l'intensité ne varie pratiquement pas;

— Groupe C : raies nouvelles ou renforcées.

Les conditions physiques réalisées pour obtenir ces spectres indiquent que les raies du groupe A proviennent de molécules instables aux faibles

pressions, ou que ces raies demandent une forte excitation. Les raies du groupe B sont émises par des molécules stables et sont excitées dans des conditions très variées. Les raies du groupe C, enfin, proviennent de molécules nouvelles, ou correspondent à des émissions de faible excitation.

Dans le spectre de la flamme, tel que l'ont décrit P. Swings, A. Mc Kellar et R. Minkowski ⁽⁹⁾, aucune raie A n'est observée bien que la pression soit élevée; ceci montre que l'apparition des raies des groupes A et C dépend plus de l'intensité de la décharge que de la valeur de la pression, le degré de l'excitation nécessaire pour passer du spectre B-C au spectre B-A dépendant bien entendu de la pression sous laquelle est faite l'observation, comme le montre le comportement de la bande $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ de NH , obtenue pour la première fois par Pearse avec une forte excitation alors qu'elle est présente et intense dans le spectre que j'ai obtenu [cf. ⁽⁷⁾, fig. 1 a].

3. Le spectre de l'ammoniac est utilisé couramment pour identifier les radiations présentes dans les spectres de comètes. Inversement, le comportement de ces radiations en fonction de la vitesse de la comète et de sa distance héliocentrique — facteurs dont dépendent la nature et les proportions des gaz présents dans la comète — apporte des renseignements nouveaux qui permettent de poursuivre le fractionnement du spectre de l'ammoniac.

Chacun des groupes de raies A, B, C peut être divisé en deux groupes comprenant : les raies qui ont été observées dans les comètes (A_1 , B_1 , C_1), ou les raies qui n'y ont jamais été observées (A_2 , B_2 , C_2). Le groupe A_1 ne comprend que deux raies (4 971 et 6 013 Å) : à ces deux exceptions près, aucune raie observée dans les comètes n'appartient au groupe A (c'est l'indice d'une faible excitation). Les deux exceptions peuvent être l'indice d'une pression beaucoup plus faible que celles qu'on réalise au laboratoire, mais il s'agit sans doute plutôt de radiations excitées par un autre processus (fluorescence par exemple).

Le comportement des raies B_1 et C_1 en fonction de la distance héliocentrique des comètes permet encore de distinguer : les raies que l'on observe presque toujours ($B_1 a$, $C_1 a$), ou une fois sur deux environ ($B_1 b$, $C_1 b$), ou peu fréquemment ($B_1 c$, $C_1 c$).

La composition de ces différents groupes et la discussion des résultats obtenus feront l'objet d'une publication détaillée ⁽¹⁰⁾.

4. Parmi les émissions les plus intenses du spectre de l'ammoniac figurent les bandes de NH_2 observées en absorption par G. Herzberg et D. A. Ramsay ⁽¹¹⁾. Ces bandes appartiennent toutes au groupe B (sauf la bande 4 524 Å observée ni par Rimmer ni par moi); rien dans les spectres de laboratoire ne permet donc de les distinguer. Leur comportement dans les spectres de comètes les divise par contre en deux groupes :

— Bandes toujours présentes dans les spectres de comètes (groupe B₁ a) : 4 925, 5 429, 5 703, 5 976 et 6 300 Å;

— Bandes qui n'ont jamais été observées dans ces spectres ⁽¹²⁾ (groupe B₂) : 4 719, 5 166 et 5 707 Å.

Une étude de ces bandes est en cours.

⁽¹⁾ EDER, *Denkschrift der Wiener Akad.*, 60, 1893, p. 1; FOWLER et GREGORY, *Phil. Trans.*, A 218, 1919, p. 351.

⁽²⁾ R. W. B. PEARSE, *Proc. Roy. Soc. London*, A 143, 1934, p. 112.

⁽³⁾ LUNT, PEARSE et SMITH, *Proc. Roy. Soc. London*, A 155, 1936, p. 173.

⁽⁴⁾ *Ibid.*, A 151, 1935, p. 602.

⁽⁵⁾ SCHUSTER, *Report British Assoc.*, 1872, p. 28.

⁽⁶⁾ EDER, *loc. cit.*

⁽⁷⁾ P. PROISY, *Ann. Phys.*, 12^e série, 8, 1953, p. 5; *Publ. Observ. de Lyon*, 3, n° 20.

⁽⁸⁾ *Proc. Roy. Soc. London*, A 103, 1923, p. 696.

⁽⁹⁾ *Astroph. J.*, 98, 1943, p. 142.

⁽¹⁰⁾ P. PROISY, *Ann. Phys.* (à paraître).

⁽¹¹⁾ *Disc. Faraday Soc.*, 14, 1953, p. 11.

⁽¹²⁾ P. PROISY, *La Physique des Comètes*, Liège, septembre 1952, p. 204; *Mém. Soc. Roy. des Sc. de Liège*, 4^e série, 13, 1953, p. 164; *Publ. Observ. de Lyon*, 3, n° 21.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Détermination de la structure de chlorates métalliques par spectrographie d'absorption infrarouge.* Note de M^{lle} CLAUDE ROCCHICCIOLI, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude par spectrographie d'absorption infrarouge d'une quinzaine de chlorates métalliques a permis d'identifier les vibrations fondamentales de ces derniers. L'ion ClO₃ semble former une pyramide légèrement déformée.

Nous avons entrepris l'étude de la structure des chlorates métalliques à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge.

La méthode des poudres nous a permis d'étudier entre 270 et 1900 cm⁻¹ les spectres d'absorption d'une quinzaine de chlorates.

Certains, comme ceux de sodium, potassium, baryum et strontium provenaient du commerce. Nous avons préparé les autres de diverses manières :

1° par action de l'acide chlorique sur le carbonate ou l'oxyde métallique (plomb, calcium, argent);

2° par double décomposition entre le chlorate de baryum et le sulfate du métal (magnésium, chrome, néodyme, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium).

Les chlorates, souvent déliquescents, ont été évaporés sous vide, puis séchés dans un caisson hermétique à l'air.

Nous avons utilisé un spectromètre Perkin-Elmer 12 C muni d'un prisme de bromure de césium (270 à 700 cm^{-1}), puis d'un prisme de chlorure de sodium (700 à 1900 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés à l'état de poudre très fine, mélangée à de la vaseline.

Les maxima d'absorption sont les suivants (en cm^{-1}) :

Na.....	478 (F)	619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
K.....	479 (F)	619 (TF)	933 (F)	968 (TF)	989 (F)
Mg.....	478 (m) 499 (m)	609 (F)	915 (m)	958 (m)	975 (f)
Ca.....	478 (F) 493 (f)	626 (m)	938 (m)	959 (f)	984 (F)
Sr.....	471 (m) 505 (F)	610 (F)	921 (F)	951 (F)	1028 (F)
Ba.....	483 (m) 503 (F)	605 (TF)	921 (F)	955 (F)	972 (TF)
Cr.....	481 (F) 495 (F)	610 (TF)	915 (F)	954 (TF)	971 (TF)
Nd.....	478 (F) 498 (F)	607 (TF)	912 (F)	952 (m)	970 (m)
Co.....	479 (f) 498 (m)	610 (m)	892 (m)	950 (F)	989 (F)
Ni.....	478 (F)	609 (f)	935 (F)	965 (TF)	987 (F)
Cu.....	458 (m) 480 (f)	609 (f)	935 (F)	967 (TF)	988 (F)
Ag.....	470 (F) 493 (F)	612 (TF)	935 (F)	967 (TF)	987 (F)
Zn.....	478 (F) 498 (m)	607 (TF)	934 (F)	965 (TF)	988 (F)
Cd.....	478 (F) 501 (m)	607 (F)	934 (m)	968 (TF)	987 (TF)
Pb.....	467 (f) 499 (f)	602 (f)	935 (F)	966 (TF)	987 (F)

L'ion ClO_3^- peut se représenter par un modèle à quatre masses vibrantes et par suite, posséder au plus six vibrations fondamentales, celles-ci pouvant d'ailleurs ne pas être toutes distinctes, s'il existe un axe de symétrie ternaire.

En tenant compte des déterminations par rayons X ⁽¹⁾, et des résultats donnés par les spectres de diffusion Raman ⁽²⁾, on est amené à penser que l'ion chlorate est pyramidal et présente la symétrie C_{3v} .

Dans cette hypothèse, on devrait observer quatre vibrations fondamentales, représentées par les modèles suivants :

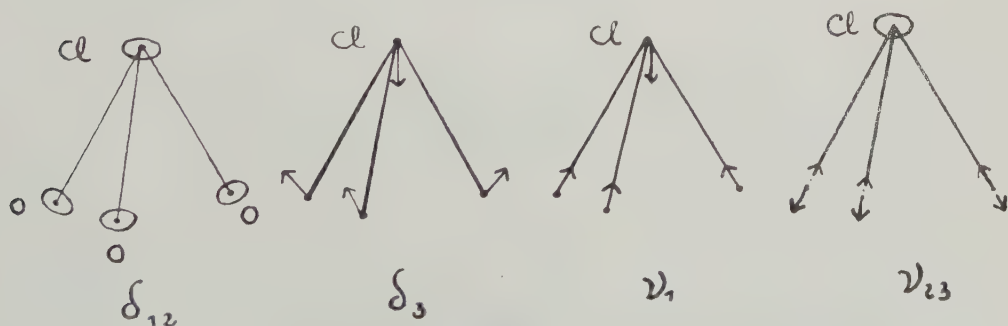


Fig. 1.

Deux vibrations de valence ν_1 et ν_{23} , et deux vibrations de déformation δ_{12} et δ_{31} , ν_{23} et δ_{12} étant doublement dégénérées.

En fait, on observe le plus souvent le dédoublement des vibrations ν_{23} et δ_{12} . On peut penser que la figure se trouve déformée de façon que l'axe de symétrie ternaire disparaisse; cette hypothèse expliquerait la levée des dégénérescences et la présence de six vibrations fondamentales.

On a pu ainsi identifier :

la vibration δ_{12} (souvent dédoublée)	vers 480 cm^{-1}
» δ_3 (simple)	» 610 »
» ν_1 (simple)	» 930 »
» ν_{23} (toujours dédoublée)	» $970-990\text{ cm}^{-1}$

On a calculé les constantes de l'ion chlorate dans le système des forces de valence ⁽³⁾, en se référant au modèle géométrique suivant :

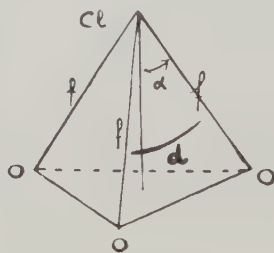


Fig. 2.

Pour le chlorate de potassium, en prenant pour ν_{23} la valeur 976 cm^{-1} , on a obtenu, en unités C. G. S. :

$$\begin{aligned} f \cdot 10^{-5} &= 5,4, \\ 6d \cdot 10^{-10} &= 3,23, \\ \alpha &= 52^\circ. \end{aligned}$$

En résumé, l'ion ClO_3^- peut être considéré comme pyramidal, l'atome de chlore n'étant pas exactement sur l'axe de symétrie perpendiculaire au plan des atomes d'oxygène.

(¹) WYCKOFF, *Crystal structures*, 1, chap. VII, p. 5.

(²) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman Effekt*, 1931, p. 351.

(³) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman Effekt*, 1938, p. 70.

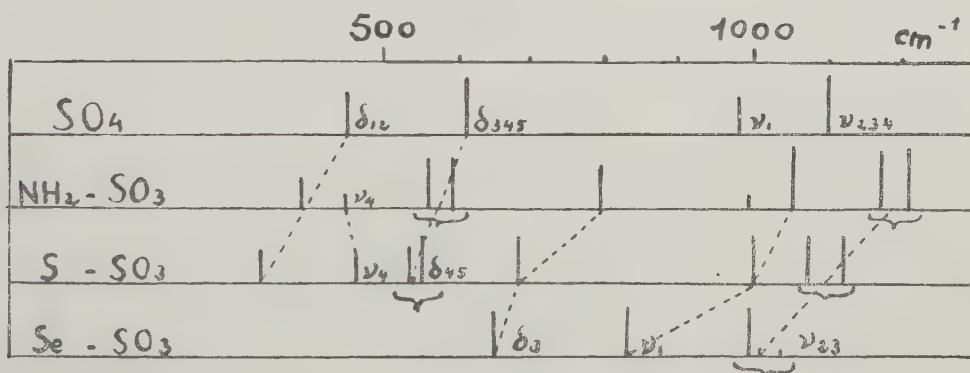
SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des spectres d'absorption infrarouge de sels du type XO_3Y , en particulier des sulfamates.* Note de M^{me} THÉRÈSE DUPUIS, présentée par M. Jean Cabannes.

L'examen des spectres d'absorption infrarouge des sels de l'acide sulfamique de formule $\text{SO}_3\text{H}-\text{NH}_2$ montre que la structure de l'ion $\text{SO}_3-\text{NH}_2^-$ est tétraédrique et comparable à celle des ions sulfurique, thiosulfurique et sélénosulfurique.

Nous avons comparé les spectres d'absorption infrarouge de dérivés du soufre du type SO_3Y qui se déduisent des sulfates par remplacement d'un des atomes d'oxygène du groupement SO_4 . Ce sont les sulfamates, les thiosulfates et les sélénosulfates.

Les sulfamates ont pour formule $\text{SO}_3\text{M.NH}_2$, M étant un métal monovalent. Nous avons préparé une dizaine de ces sels à partir de l'acide recristallisé plusieurs fois dans l'eau. Il est intéressant de comparer leurs spectres infrarouges, d'une part avec ceux des sulfates SO_4M_2 , d'autre part avec ceux des thiosulfates et des sélénosulfates dont les anions peuvent être représentés par les schémas $\text{S}-\text{SO}_3^{--}$ et $\text{Se}-\text{SO}_3^{--}$.

Les résultats obtenus pour la région du spectre comprise entre 300 et 1600 cm^{-1} montrent que la structure tétraédrique régulière représentant l'ion SO_4^{--} est assez peu déformée dans le cas des sulfamates pour l'ion SO_3-NH_2 . Leur spectre est très comparable à celui des thiosulfates étudié par R. Duval et J. Lecomte ⁽¹⁾ comme on peut s'en rendre compte sur le tableau-suivant :



Si l'on considère en première approximation le groupement NH_2 comme ponctuel, on doit observer, pour une structure du type XO_3Y , six modes de vibrations fondamentales qui se déduisent des quatre oscillations fondamentales du groupement SO_4 . Parmi ces six vibrations, deux sont entièrement symétriques. La vibration totalement symétrique ν_1 passe de 980 cm^{-1} pour les sulfates à 1000 cm^{-1} pour les thiosulfates et à 1050 cm^{-1} pour les sulfamates. Cette bande apparaît dans tous les spectres des sulfamates sous forme d'une raie unique, très bien marquée à 1065 cm^{-1} pour l'acide et entre 1020 et 1050 cm^{-1} pour les sels. Elle avait déjà été observée dans le spectre de diffusion de l'acide sulfamique ⁽²⁾; étant totalement symétrique, elle est très forte en diffusion et polarisée.

L'autre vibration symétrique correspond à la vibration de valence $\text{S}-\text{N}$. Elle est comparable à celle des thiosulfates $\text{S}-\text{S}$ qui se trouve à 450 cm^{-1} .

Non signalée par J. Gupta et A. Majumdar⁽²⁾, elle se trouverait vers 550 cm^{-1} d'après H. Hofmann et K. Andress⁽³⁾; nous pensons plutôt qu'elle serait représentée par la bande moyenne vers 450 cm^{-1} .

L'autre vibration de valence ν_{23} produit une très forte absorption entre 1150 et 1250 cm^{-1} en tous points comparable à la très forte bande ν_{234} des sulfates à 1100 cm^{-1} . Pour l'acide sulfamique, on observe deux bandes à 1260 et 1300 cm^{-1} . Ces bandes, très fortes en absorption, n'apparaissent pratiquement pas en diffusion Raman.

Parmi les trois vibrations de déformation attendues, la vibration δ_{12} à 450 cm^{-1} pour les sulfates se situe pour l'acide sulfamique et ses sels vers 370 cm^{-1} . Nous ne l'avons pas observée sur les spectres de sélénosulfate de potassium que nous avons enregistrés. Entre 500 et 800 cm^{-1} , la très grande ressemblance des spectres des sulfamates et des thiosulfates nous conduit à penser que la bande à 800 cm^{-1} pour les sulfamates est la vibration δ_3 . Cette bande n'apparaît jamais dédoublée. Au contraire, la forte bande observée à 545 cm^{-1} pour l'acide sulfamique se présente le plus souvent comme une bande à deux maxima très nets à 550 et 590 cm^{-1} pour les sels. On remarque sur le tableau la ressemblance existant entre tous ces spectres et le déplacement des raies vers les faibles nombres d'onde lorsqu'on substitue des atomes plus lourds à la place d'un atome d'oxygène.

Considérons maintenant le modèle moléculaire $\text{SO}_3\text{—NH}_2$ dans son ensemble : nous voyons qu'en réalité cet assemblage possède non pas un axe de symétrie ternaire comme le modèle SO_3Y , mais un plan de symétrie. Ceci explique que toutes les bandes doublement dégénérées soient en réalité dédoublées. Nous devons trouver en fait 12 vibrations distinctes dont 9 pour les vibrations du groupement $\text{SO}_3\text{—N}$ et 3 pour celles du groupement NH_2 . Les vibrations du groupement NH_2 sont situées à 3373 et 3309 cm^{-1} pour la valence, d'après K. W. F. Kohlrausch⁽⁴⁾. Nous trouvons effectivement dans les spectres des sulfamates les deux bandes à 3297 et 3366 cm^{-1} . Enfin la bande très forte à 1530 cm^{-1} commune à l'acide sulfamique et à ses sels est caractéristique des composés renfermant le radical NH_3 comme les ammines.

Dans une prochaine Note, nous envisagerons les trois bandes propres à l'acide et de caractère bien particulier. Ces trois bandes, situées à 1440 cm^{-1} et vers 2400 et 2500 cm^{-1} sont très aiguës et très intenses. Elles doivent être dues à des liaisons hydrogène, l'atome d'hydrogène de l'acide étant plus léger et plus mobile que les métaux des sels.

(¹) *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 998.

(²) *J. Ind. Chem. Soc.*, 18, 1941, p. 457.

(³) *Naturwissenschaften*, 41, 1954, p. 94.

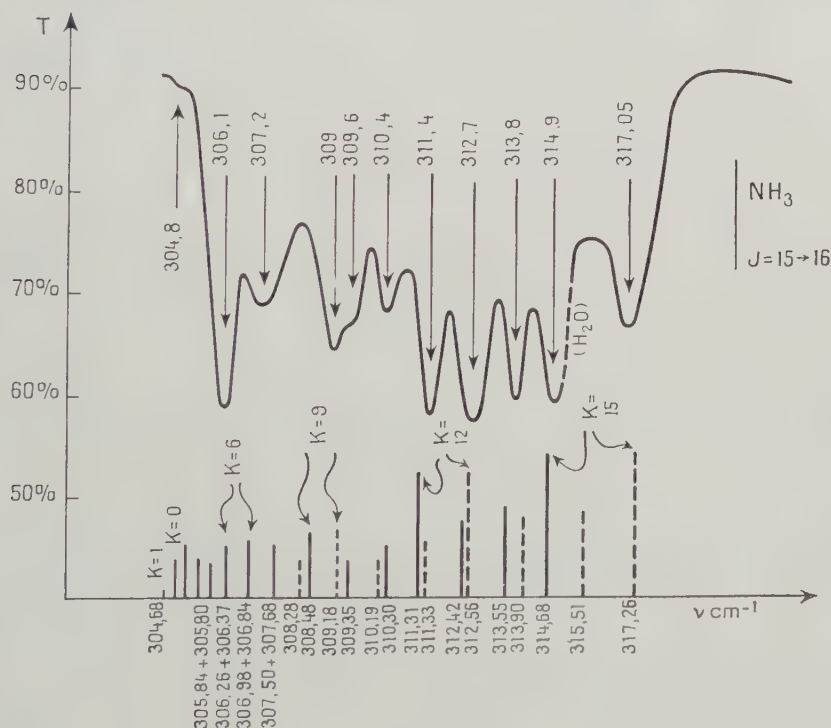
(⁴) *Der Smekal-Raman-Effekt*, Berlin, 1931, p. 194.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure K de la raie de rotation pure $J=15 \rightarrow 16$ de l'ammoniac*. Note (*) de M. **ARMAND HADNI**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure K de la quinzième raie de rotation pure de l'ammoniac est mise en évidence par onze composantes nettement séparées entre 305 et 317 cm^{-1} .

On sait que toutes les raies de rotation pure de l'ammoniac sont connues depuis $J=0$ ($\nu=19 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à $J=14$ ($\nu=292 \text{ cm}^{-1}$). Pour J inférieur à 7, on observe de simples doublets (¹). Pour J compris entre 7 et 14, Randall et, plus récemment, Oetjen (²), ont pu isoler quelques raies K dans l'ensemble des deux composantes du doublet.

Pour J supérieur à 14, les raies sont de plus en plus faibles et n'ont pas encore été étudiées à notre connaissance. On pouvait toutefois espérer que la



structure K deviendrait plus nette par suite des effets plus importants de la force centrifuge. Nous avons étudié la raie $J=15$ avec une cuve de 60 cm remplie à la pression atmosphérique et placée sur le trajet optique d'un spectromètre à réseau décrit par ailleurs (⁶). C'est sans doute la raie de rotation de l'ammoniac dont la structure K paraît la mieux résolue (*fig.*). Les effets de

distorsion étalent la raie sur 12 cm^{-1} où l'on distingue neuf composantes nettes entre 305 et 317 cm^{-1} .

On remarquera d'abord les raies les plus intenses : $K = 15$; $K = 12$; $K = 9$, où K est un multiple de 3 (effet du spin des trois protons).

Toutes les raies sont doubles, sauf la raie $K = 0$, réduite à sa composante de plus grande fréquence (J impair).

La distance entre deux raies K diminue avec K . Pour $K = 15$, $\Delta = 2,58 \text{ cm}^{-1}$; pour $K = 12$, $\Delta = 1,23 \text{ cm}^{-1}$; pour $K = 1$, $\Delta = 0,34 \text{ cm}^{-1}$. Ce résultat est assez intuitif si l'on se rappelle que K quantifie la projection du moment cinétique sur l'axe ternaire de la molécule. Les plus grandes valeurs de K correspondent à d'importantes distorsions centrifuges qui aplatissent la molécule le long de cet axe ⁽³⁾. Les barrières de potentiel d'inversion correspondantes sont plus faibles et la séparation des niveaux de rotation plus grande. Pour les faibles valeurs de K au contraire, la rotation se fait surtout perpendiculairement à l'axe ternaire. La molécule s'allonge. L'effet est inversé : barrières élevées, niveaux très rapprochés.

Sous le spectre enregistré, on a représenté le spectre calculé en utilisant les résultats de Z. I. Slawsky et D. M. Dennison ⁽⁴⁾ qui tiennent compte de l'effet de la force centrifuge :

$$(1) \quad \nu = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^2 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \pm a,$$

$B = 19,88 \text{ cm}^{-1}$ représente la constante rotationnelle par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe ternaire et pour l'état vibrationnel fondamental; $4D_J = 0,00324 \text{ cm}^{-1}$ et $-2D_{JK} = 0,00310 \text{ cm}^{-1}$ sont des facteurs exprimant la distorsion de la molécule par la force centrifuge.

Les deux premiers termes de l'équation (1) décrivent un spectre de raies légèrement convergentes comme celui d'une molécule linéaire. Le troisième fait prévoir une décomposition de chaque raie J en $(J+1)$ composantes (structure K). Le dernier exprime l'effet de tunnel.

Calcul de a . — L'expression la plus simple de a eut été $a = 0,66 \text{ cm}^{-1}$. C'est celle qu'utilisèrent Foley et Randall en 1941 ⁽⁴⁾. L'accord avec l'expérience n'était pas toujours parfait. Pour les valeurs plus élevées de J , l'approximation est tout fait mauvaise. a est une fonction de J et K et le spectre d'inversion présente autant de raies que d'états (J, K) suffisamment peuplés. La structure fine observés dans l'ultrahertzien ⁽⁵⁾ s'est trouvée bien représentée par la formule

$$(4) \quad a = \nu_0 \exp[-A'J(J+1) + B'K^2 + C'J^2(J+1)^2 - D'J(J+1)K^2 + E'K^4]$$

avec $\nu_0 = 0,7935 \text{ cm}^{-1}$; $A' = 6,36996 \cdot 10^{-3}$; $B' = 8,88986$ et $C' = 8,6922 \cdot 10^{-7}$; $D' = -1,7845 \cdot 10^{-6}$; $E' = 5,3075 \cdot 10^{-7}$ ⁽⁷⁾.

Si l'argument de l'exponentielle est inférieur à 1, on peut la développer en

série et ne conserver, par exemple, que les deux premiers termes :

$$(3) \quad a = 0,7935 - 0,00505 J(J+1) + 0,00704 K^2.$$

C'est cette expression qu'utilisèrent Hansler et Oetjen ($J \leq 10$).

Pour la raie $J=15$ qui nous intéresse, ce développement n'est plus valable. Il conduirait, par exemple, à des valeurs négatives de a pour K inférieur à 8⁽⁶⁾. Nous avons donc utilisé directement l'équation (2). L'interprétation du spectre n'est pas terminée. On peut toutefois remarquer que l'accord entre les spectres calculé et observé est généralement bon. En particulier, l'étalement de la bande correspond très sensiblement aux deux raies extrêmes du spectre calculé.

Les raies $J=16$, 17 et 18 sont plus faibles mais pourraient être également étudiées avec d'autant plus d'intérêt qu'il semble difficile d'atteindre dans l'ultrahertzien des molécules en rotation très excitée (les observations de Good, par exemple, se limitent aux valeurs de J inférieures à 7). Au-delà, la structure K élargit tellement les raies qu'elles finissent par chevaucher. De plus, le spectre de rotation pure pénètre dans le domaine d'une bande de vibration-rotation beaucoup plus intense, correspondant à la transition $\nu_2 = 1_a \rightarrow 2_s$, et centrée vers $629,3 \text{ cm}^{-1}$.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) H. M. FOLEY et H. M. RENDALL, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 171.

(2) R. L. HANSLER et R. A. OETJEN, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1340.

(3) H. Y. SHENG, E. F. BARKER et D. M. DENNISON, *Phys. Rev.*, **60**, 1941, p. 786.

(4) *J. Chem. Phys.*, **7**, 1939, p. 509.

(5) B. BLEANEY et R. P. PENROSE, *Nature*, **157**, 1946, p. 339.

(6) A. HADNI, *Ann. Phys.*, 13^e série, 1956, p. 234.

(7) G. C. COSTAIN, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 108.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique de quelques dérivés du silicium*. Note (*) de M. DANIEL VOIGT, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes magnétooptiques de quelques dérivés du silicométhane ont été déterminées. On constate que dans les chlorosilanes les contributions du carbone et de l'hydrogène sont les mêmes que pour les composés carbonés, et qu'on peut attribuer au silicium et au chlore des modules qui permettent de calculer avec une bonne approximation les constantes moléculaires.

Les composés organiques du silicium, qui ont fait ces dernières années l'objet de très nombreuses mesures physiques, n'avaient cependant, à notre connaissance, jamais été étudiés du point de vue de l'effet Faraday. Il nous a paru intéressant de déterminer les constantes magnétooptiques de quelques-uns d'entre eux, et nous nous sommes adressé à des dérivés simples du silicométhane dans lesquels l'hydrogène est partiellement ou totalement remplacé par des radicaux alcoylés (méthyle, éthyle, propyle, etc.), par le groupement OC_2H_5 , ou par des atomes de chlore.

Nous avons utilisé soit des produits d'origine commerciale, soigneusement purifiés par distillation fractionnée, soit des produits préparés au laboratoire du Professeur Calas qui les a mis à notre disposition, soient : le trichlorosilane, le diéthylmonochlorosilane et le monoéthylchlorosilane. Le premier de ces composés a été obtenu par action de ClH pur et sec sur du ferrosilicium à 95 % de silicium à une température de 300° . Les deux suivants ont été synthétisés à partir du bromure d'éthylmagnésium et du trichlorosilane et purifiés par une série de distillations fractionnées.

Les mesures magnétooptiques ont été effectuées sous une chute de potentiel magnétique de 50 000 gauss.cm. Les composés étudiés étaient placés dans un tube polarimétrique à chemise thermostatique de 5 cm de longueur. Les doubles rotations, mesurées pour la longueur d'onde $\lambda = 0,578 \mu$, ont été rapportées à celles de l'eau, et la constante de Verdet adoptée pour celle-ci est de $0,01543$ minute à $11^\circ,5$ pour la radiation $0,546 \mu$ (¹). Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les constantes physiques que nous avons déterminées pour chacun des dérivés qui font l'objet de la présente étude. Après les points d'ébullition que nous avons observés (pris à la pression atmosphérique sauf indication spéciale), nous avons porté les températures t auxquelles ont été effectuées les déterminations de densité et les mesures optiques. ρ , $|\rho|$ et $|\rho|_M$ désignent respectivement les constantes de Verdet, les rotations spécifiques et les rotations moléculaires. On a vérifié dans chaque cas que la dispersion était normale.

	É. ($^\circ\text{C}$).	t ($^\circ\text{C}$).	D_4^t .	ρ ($^\circ$).	$ \rho $ ($^\circ$).	$ \rho _M$ (10^3 $^\circ$).
Dérivés non chlorés :						
$\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \dots$	95-97	20,0	0,838	0,01430	0,01705	228,9
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \dots$	111-111,5	19,8	0,841	0,01415	0,01682	249,5
$\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \dots$	142-144	19,9	0,894	0,01310	0,01465	261,2
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \dots$	160-161	20,0	0,934	0,01220	0,01306	272,1
Dérivés monochlorés :						
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} \dots$	56,5-57	18,0	0,864	0,01831	0,02118	230,1
$\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \dots$	99,5	20,0	0,848	0,01761	0,02077	254,7
Dérivés dichlorés :						
$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \dots$	69,5	18,4	1,074	0,01938	0,01804	232,7
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \dots$	128	20,0	1,053	0,01867	0,01773	278,6
$\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 \dots$	75	20,0	1,090	0,01956	0,01795	231,7
Dérivés trichlorés :						
$\text{SiHCl}_3 \dots$	32	20,0	1,342	0,02087	0,01555	210,6
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3 \dots$	66	18,9	1,264	0,01987	0,01572	235,0
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3 \dots$	97,5-98,5	20,0	1,242	0,01962	0,01580	258,4
$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3 \dots$	122-123	17,9	1,198	0,01930	0,01611	286,0
$\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3 \dots$	154/15 mm	20,0	1,029	0,01739	0,01691	513,6
$\text{Si}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Cl}_3 \dots$	188/15 mm	20,0	0,997	0,01701	0,01706	614,2
Dérivé tétrachloré :						
$\text{SiCl}_4 \dots$	57,5	15,0	1,493	0,02062	0,01381	234,6 (*)

(*) De Mallemaun et Suhner (²) ont trouvé 234,2.

On sait que d'une façon générale, en Chimie organique, la contribution des atomes est sensiblement constante dans les molécules où ces atomes jouent le même rôle. En particulier, le groupement CH_2 en chaîne hydrocarbonée a pour module 25.10^{-2} . On remarquera qu'un certain nombre des chlorosilanes étudiés ne diffèrent que par 1CH_2 , qui s'introduit, soit directement sur l'atome de silicium, soit dans une chaîne carbonée déjà existante (SiHCl_3 , SiCH_3Cl_3 , $\text{SiC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ etc., par exemple). Si l'on tient compte de la fragilité de ces composés, la contribution de ce groupement CH_2 apparaît dans les deux cas assez voisine de 25.10^{-2} pour qu'il semble permis d'employer pour le carbone et l'hydrogène, les modules atomiques utilisés en chimie grasse, soit respectivement 12,7 et 6,1. 10^{-2} . A l'aide de ces modules, par un calcul d'additivité appliqué à deux composés, par exemple $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ et SiCl_4 , on peut déduire les contributions du silicium et du chlore, respectivement 105 et $32,3.10^{-2}$. Les constantes moléculaires que l'on peut alors calculer pour l'ensemble des chlorosilanes étudiés ne diffèrent au maximum des constantes mesurées que de 3.10^{-2} , c'est-à-dire d'environ 1 %.

Par contre, l'utilisation de ces mêmes modules atomiques n'est pas satisfaisante dans le cas des composés non chlorés, à moins de donner tout à fait arbitrairement à l'oxygène une contribution qui est sans équivalent pour tout autre composé analogue.

Il apparaît donc que l'emploi des modules atomiques pour le calcul des rotations moléculaires se heurte dans le domaine des silanes aux mêmes difficultés que celles qui ont déjà été signalées dans d'autres domaines de la chimie ⁽³⁾, ⁽⁴⁾.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. GUILLAUME, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 41.

(2) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 804.

(3) D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, n° 3, 1953, p. 517.

(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, n° 1, 1954, p. 8.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'indice de réfraction des verres binaires à base d'oxydes*. Note(*) de M^{me} ANIUTA WINTER, présentée par M. Jean Cabannes.

L'indice de réfraction n_0 de l'oxygène à l'état vitreux ⁽¹⁾ n'est pas encore déterminé. On sait cependant, par analogie avec d'autres verres, que cet indice a probablement une valeur voisine de l'indice de réfraction de l'oxygène liquide au point de fusion, c'est-à-dire de $n_0 = 1,22$ ⁽²⁾.

Comparons n_0 avec les indices de réfraction connus des verres binaires à base d'oxygène ⁽¹⁾, valeurs rassemblées dans le tableau ci-après :

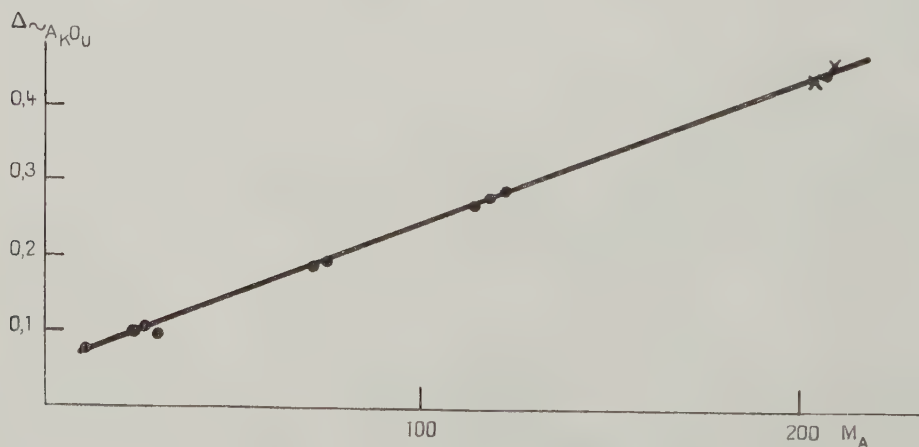
Verre formé par un oxyde d'un élément du groupe III.	n .	Verre formé par un oxyde d'un élément du groupe IV.	n .	Verre formé par un oxyde d'un élément du groupe V.	n .
B_2O_3 (1)	1,455	SiO_2 (4)	1,458	P_2O_5 (6)	1,518
* Al_2O_3	1,54	GeO_2 (5)	1,606	As_2O_3 (7)	1,799
* In_2O_3	2,02	* SnO_2	1,78	Sb_2O_3 (7)	2,09
		* PbO_2	2,15		

(*) Les verres marqués d'un astérisque ont été préparés et mesurés au laboratoire de l'auteur (2). Pour les autres, les références bibliographiques sont indiquées.

Toutes les valeurs des indices de réfraction $n_{A_K O_L}$ des verres formés par des oxydes $A_K O_L$ sont plus élevées que celle n_0 du verre de l'oxygène et l'on peut calculer l'accroissement Δn rapporté à un volume d'oxygène, c'est-à-dire

$$\Delta n_{A_K O_L} = \frac{n_{A_K O_L} - n_0}{L}.$$

Si l'on trace $\Delta n_{A_K O_L}$ en fonction de la masse atomique M_A de l'élément A, on obtient une fonction approximativement linéaire. La forme de la courbe dépend de la valeur exacte adoptée pour l'indice n_0 de l'oxygène vitreux; en prenant $n_0 = 1,24$, on obtient une droite dans les limites de précision des mesures (fig. 1).



L'indice de réfraction $n_{A_K O_L}$ peut donc être représenté par la formule suivante :

$$n_{A_K O_L} = n_0 + L \Delta n_{A_K O_L} = n_0 + L \cdot B \cdot M_A,$$

où B est une constante.

A titre de vérification l'auteur a préparé spécialement deux verres Tl_2O_3 (oxyde du groupe III) et Bi_2O_3 (oxyde du groupe V) et a mesuré leurs indices

de réfraction

$$n_{\text{Ti}_2\text{O}_3} \sim 2,3, \quad n_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \sim 2,45.$$

Les points correspondants à ces valeurs (marqués par deux petites croix sur la figure 1) se placent parfaitement sur la droite générale.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) On sait que l'oxygène (comme les autres éléments du groupe périodique VI-S, Se, Te) peut former un réseau vitreux simple, c'est-à-dire composé d'un seul genre d'atomes. On sait également que O, S, Se et Te peuvent former des verres binaires avec les éléments du groupe III, IV et V⁺.

(2) Par exemple :

pour la glycérine : $n_{\text{liq.}} = 1,495$; $n_{\text{vitr.}} = 1,4729$;

pour le soufre : $n_{\text{liq.}} = 1,929$; $n_{\text{vitr.}} = 1,998$.

(3) A. WINTER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 73; *Cahiers de Physique*, mai-juin 1955, p. 10; *Verres et Réfractaires*, 9, 1955, p. 147.

(4) *Tables des constantes*.

(5) L. M. DENNIS et A. W. LANBENGAYER, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1510.

(6) W. L. HILL, G. T. FAUST et S. B. HENDRIKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1945, p. 795.

(7) E. KORDOS, *Z. Phys. Chem.*, 43 B, 1939, p. 173.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Relations parcours-énergie des ions $3 \leq Z \leq 10$ dans les émulsions nucléaires Ilford C₂*. Note (*) de M. **ANDRÉ PAPINEAU**, présentée par M. Francis Perrin.

En utilisant les résultats expérimentaux concernant les états de charge d'ions azote, oxygène et néon en fonction de leur vitesse, il a été possible de calculer les relations parcours-énergie des ions $3 \leq Z \leq 10$ à partir de celles des particules α . Les calculs sont en bon accord avec les points expérimentaux connus. Il est possible d'en déduire certains renseignements sur les états de charge des ions lourds.

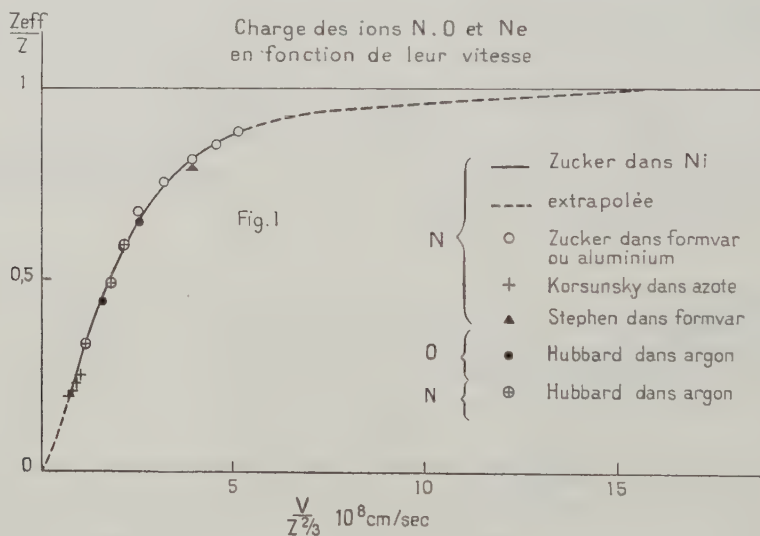
Au moment où de nombreux travaux sont entrepris en utilisant des ions de masse supérieure à 2, accélérés dans des cyclotrons, il est d'un grand intérêt de connaître le plus exactement possible les relations parcours-énergie de ces particules dans la matière.

Quelques auteurs ont déterminé des points expérimentaux de relations parcours-énergie dans les émulsions photographiques pour le lithium, le bore, le carbone et l'azote ⁽¹⁾ à ⁽⁸⁾. Des courbes théoriques de relations parcours-énergie d'ions de charge $Z \geq 3$ ont été calculées par J. P. Lonchamp ⁽⁹⁾, à partir d'états de charge déterminés théoriquement par Knipp et al. ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾, par J. J. Wilkins ⁽¹³⁾ et plus récemment par D. L. Livesey ⁽¹⁴⁾, au moyen d'une méthode semi-empirique de détermination des états de charge des ions.

Le parcours des ions dans un même intervalle de vitesse étant proportionnel à M/Z^2 , il est possible de calculer les relations $R = f(E)$ d'ions quelconques à partir de celles des protons (ou des particules α) si l'on connaît leur charge

réelle. Or, l'état de charge d'un ion de vitesse donnée étant jusqu'à présent mal connu expérimentalement, on se trouve conduit à l'estimer théoriquement. Brunings et al. ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾, ⁽¹²⁾ ont donné des courbes théoriques reliant la charge effective d'un ion quelconque à sa vitesse. En utilisant le modèle atomique de Thomas et Fermi, les auteurs considèrent qu'un électron orbital a une probabilité $1/2$ d'être perdu par choc si la vitesse v_i de l'ion est égale à la vitesse de l'électron considéré. On obtient un meilleur accord avec l'expérience en supposant la vitesse v_i de l'ion voisine de celle v_e de l'électron : $v_i = \gamma v_e$, γ étant un coefficient numérique voisin de l'unité. Si l'on utilise des « coordonnées réduites » reliant l'état d'ionisation Z réel/ Z max au quotient $v_e/Z^{2/3}$ on obtient une courbe universelle valable pour tous les ions.

Cependant, les résultats expérimentaux de Reynolds et al. ⁽¹⁵⁾ ont montré que ce coefficient γ n'est pas constant pour l'azote. Il nous a paru intéressant d'utiliser des résultats expérimentaux pour établir une courbe semi-empirique des états de charge des ions de $3 \leq Z \leq 10$.

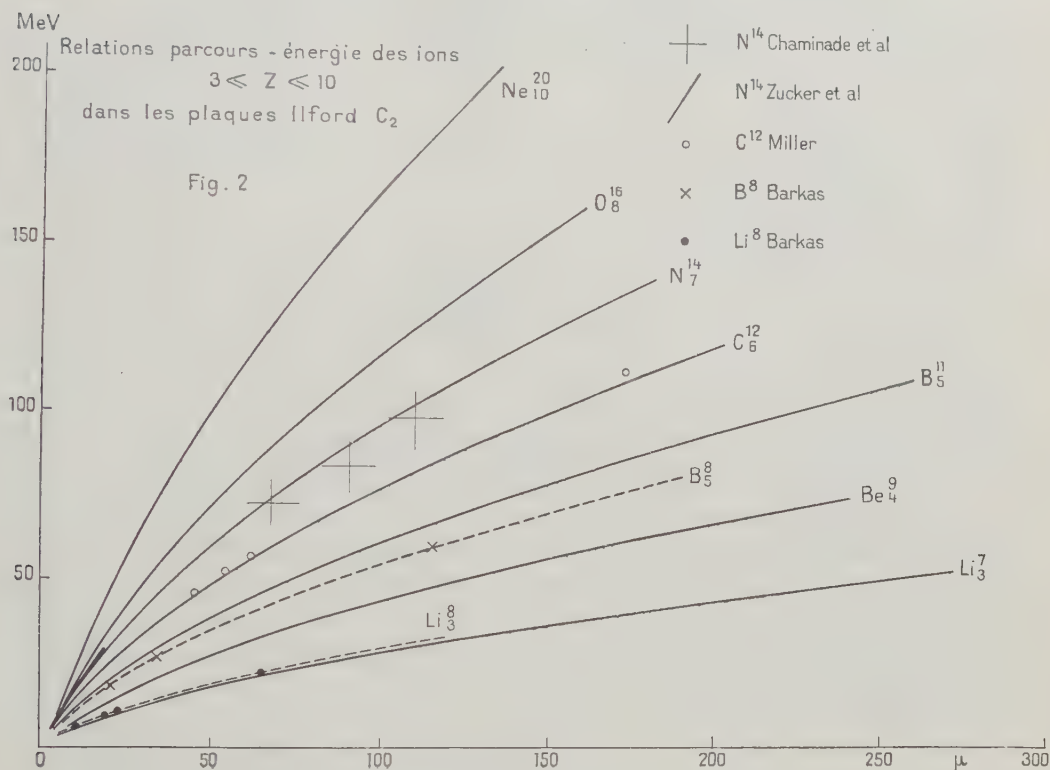


La figure 1 représentant les états de charge des ions azote, oxygène, néon, déterminés expérimentalement ⁽¹³⁾ à ⁽²¹⁾, montre que ceux-ci se placent assez bien sur une courbe unique exprimée en coordonnées réduites. Nous avons admis que cet état de charge était exact pour tous les ions de $3 \leq Z \leq 10$ par suite de la mise en jeu des mêmes couches électroniques K et L. Nous avons extrapolé la courbe pour les vitesses faibles ainsi que pour les vitesses supérieures à $2 \cdot 10^9$ cm/s.

A l'aide de cette courbe, il est possible de calculer les relations parcours-énergie dans les émulsions nucléaires des ions du lithium au néon en utilisant la courbe des particules α . Nous avons fait ce calcul point par point pour des

intervalles de vitesses de $2 \cdot 10^8$ cm/s. Les tableaux détaillés des différents calculs figurent dans un rapport du Commissariat à l'Énergie atomique (²²).

L'examen des courbes (fig. 2) montre qu'elles sont en bon accord avec les points expérimentaux. Elles donnent un meilleur accord pour l'azote entre 5 et 30 MeV que celles de Livesey. Elles diffèrent notablement de celles de



Lonchamp (parcours plus long pour la même énergie) qui, prenant pour base les calculs théoriques de Knipp et Teller, estimait les ions dépouillés de leur électron à des vitesses trop faibles. Cependant, on ne peut donner à ces courbes une précision supérieure à 5 % et il serait souhaitable d'avoir des points expérimentaux pour l'oxygène et le néon.

L'accord entre les courbes calculées et les points expérimentaux permet d'estimer le calcul des états de charge comme satisfaisant. En particulier, on constate que les ions ne sont complètement dépouillés qu'à de grandes énergies, ⁶Li vers 36 MeV, ⁹Be vers 75 MeV, ¹⁰B vers 106 MeV, ¹²C vers 164 MeV, ¹⁴N vers 235 MeV, ¹⁶O vers 320 MeV et ²⁰Ne vers 540 MeV. Par ailleurs, il semble que la capture du premier électron K s'effectue à une vitesse v_i de l'ion égale à celle de l'électron v_e , que la capture du deuxième électron K s'effectue pour $v_i < v_e$, et que la capture des électrons de la couche L s'effectue également pour $v_i < v_e$.

Eu égard à la précision obtenue dans les calculs, la vérification expérimentale des relations parcours-énergie des ions $3 \leq Z \leq 10$ peut contribuer à améliorer la théorie des échanges de charge.

- (¹) W. H. BARKAS, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 1019.
- (²) P. CUER et J. P. LONCHAMP, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1824.
- (³) H. FARAGGI, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1223.
- (⁴) D. L. LIVESSEY, *Can. J. Phys.*, **34**, 1956, p. 216.
- (⁵) J. A. NEUENDORFFER, D. R. INGLIS et S. S. HANNA, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 75.
- (⁶) J. F. MILLER, *Thèse U. C. R. L.*, 1952.
- (⁷) R. CHAMINADE, M. CRUT, H. FARAGGI, A. GARIN-BONNET, J. OLKOWSKY et A. PAPINEAU, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 105.
- (⁸) H. L. REYNOLDS et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 393.
- (⁹) J. *Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 89.
- (¹⁰) J. KNIPP et E. TELLER, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 659.
- (¹¹) J. H. BRUNINGS et J. KNIPP, *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 919.
- (¹²) J. H. BRUNINGS, J. KNIPP et E. TELLER, *Phys. Rev.*, **60**, 1941, p. 657.
- (¹³) *A. E. R. E.*, G/R. 664.
- (*) Séance du 4 juin 1956.
- (¹⁴) *Can. J. Phys.*, **34**, 1956, p. 203.
- (¹⁵) H. L. REYNOLDS, L. D. WILLY et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 474.
- (¹⁶) H. L. REYNOLDS, D. W. SCOTT et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 671.
- (¹⁷) H. L. REYNOLDS et A. ZUCKER, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 1353.
- (¹⁸) K. G. STEPHENS et D. WALKER, *Phil. Mag.*, **43**, 1954, p. 543.
- (¹⁹) E. L. HUBBARD et E. J. LAUER, *B. A. P. S.*, **29**, 8, 1954, p. 10.
- (²⁰) E. L. HUBBARD et E. J. LAUER, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 1814.
- (²¹) M. I. KORSUNSKY, L. J. PIVOVAR, A. M. MARKUS et K. H. L. LEVIANT, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **103**, n° 3, 1955, p. 399.
- (²²) A. PAPINEAU, *Rapport C. E. A.*, n° 543.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déterminations respectives des fractions ionisées et des fractions complexées des métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions additionnées de séquestrants.* Note (*) de M. **ANDRÉ CHAMBIONNAT**, transmise par M. Émile Miège.

La détermination des fractions respectivement séquestrées et ionisées de métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions additionnées de séquestrants peut être effectuée avec succès par le moyen des résines échangeuses de cations.

La résine fixe les ions libres, lourds ou alcalino-terreux sans modifier les conditions d'équilibre du milieu, ne laissant dans la solution que les fractions séquestrées de ces métaux.

L'élargissement constant du domaine d'application des séquestrants, dont le type le plus courant est le sel tétrasodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique, pose de plus en plus fréquemment au praticien le problème de la détermination des fractions respectives des métaux

ionisés et des métaux séquestrés dans les solutions additionnées de séquestrants.

Les dosages globaux, du séquestrant et des divers métaux lourds ou alcalino-terreux existant dans la solution, ne peuvent suffire à résoudre ce problème. Les réactions équilibrées entre métaux séquestrés et ions libres sont beaucoup trop complexes pour être traitées par le calcul, d'autant plus que les constantes d'équilibre des divers « chélates » formés varient énormément avec la nature du métal, le pH du milieu et la température.

Les méthodes habituelles de dosage des ions métalliques libres dans la solution entraînent toujours des modifications de pH ou des variations de concentration du milieu, qui ont pour effet de perturber gravement les réactions d'équilibre qui fixaient primitivement les rapports entre fractions séquestrées et fractions ionisées.

L'utilisation des résines « cations-échanges » permet par contre de résoudre ce problème analytique avec simplicité.

Si l'on traite, en effet, une solution contenant des métaux, partie ionisés partie séquestrés, par une résine échangeuse de cations, chargée en ions Na par exemple, tous les ions métalliques, lourds ou alcalino-terreux, de la solution sont échangés par la résine contre des ions sodium.

Les ions métalliques séquestrés ne sont pas touchés, le pH n'est absolument pas modifié et les équations d'équilibre entre les formes séquestrées restent inchangées.

La résine cation-échange se comporte en quelque sorte comme un véritable filtre qui laisse passer les métaux lourds ou alcalino-terreux séquestrés et arrête leurs ions au passage.

Le mode opératoire peut être schématisé de la façon ci-après :

Une quantité suffisante de résine cation-échange du commerce est chargée en ions sodium par immersion durant 15 mn dans une solution de chlorure de sodium à 5 %.

Le produit est ensuite essoré sur plaque filtrante et lavé cinq ou six fois à l'eau distillée en prenant soin à chaque lavage de laisser l'eau en contact 5 mn avec la résine avant d'essorer.

La résine convenablement lavée et essorée est immergée humide dans la solution à analyser. On laisse en contact 15 mn en agitant fréquemment.

On essore et lave ensuite la résine qui a échangé son sodium contre les ions libres métalliques de la solution.

Sur cette solution « permutée », jointe aux eaux de lavage, on dose, après destruction sulfonitrique du séquestrant, les métaux existants selon les méthodes classiques. Les résultats obtenus correspondent aux fractions métalliques primitivement séquestrées.

L'élution de la résine avec l'acide chlorhydrique à 5 %, suivie de lavages

à l'eau distillée, permet de récupérer les ions métalliques qui avaient été fixés par échange sur la résine et de les doser ensuite.

Après élution et lavage, la résine peut être rechargée en ions sodium pour un nouveau cycle de traitement.

L'application de cette technique nous a permis de doser les fractions séquestrées et ionisées à divers stades dans des solutions d'oligo-éléments destinées au traitement des carences chez les végétaux.

Un litre de résine sèche du commerce peut, une fois chargée en ions sodium, échanger au minimum 0,2 équiv-g de métal.

La concentration de la solution soumise à l'échange ne doit pas dépasser 0,1 équiv-g de métal par litre.

Remarques sur la Note de M. A. CHAMBIONNAT,

par M. ÉMILE MIÈGE.

C'est en 1950 que Frydlender attira l'attention en France sur les amino-acides dérivés de l'éthylène diamine ⁽¹⁾ et en particulier sur les propriétés complexantes de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique et sur ses applications industrielles.

Ce composé en complexant, par « chelation » (liaison par électrovalence et par covalence-coordinative), les ions métalliques lourds ou alcalino-terreux, permettait de résoudre de multiples problèmes industriels, adoucissement des eaux dans l'industrie textile, élimination des ions métalliques catalyseurs d'oxydations, remplacement des cyanures en galvanoplastie, etc.

Depuis, l'utilisation des « complexons », « séquestrants » ou « chélates » n'a fait que se développer, tant au laboratoire ⁽²⁾, ⁽³⁾, qu'à l'usine ⁽³⁾ et même en agriculture, puisque les sels de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique sont employés sur une grande échelle pour stabiliser les solutions de sels de 2.4-D utilisées comme herbicides ⁽⁴⁾, ⁽²⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, et que de nombreux chélates métalliques sont maintenant proposés contre les carences des végétaux en oligo-éléments ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾.

Cependant, les nécessités de l'expérimentation ou du contrôle plaçaient de plus en plus souvent le chimiste devant le problème du dosage des fractions respectivement ionisées ou séquestrées des métaux lourds ou alcalino-terreux dans les solutions, qu'il s'agisse de l'analyse de bains électrolytiques, de recherches sur le comportement des oligo-éléments, séquestrés, dans le sol, ou d'étudier des problèmes de séparation de métaux en phase aqueuse.

Ce problème général de dosage ne paraissait pas, jusqu'ici, avoir reçu de solution satisfaisante. Les auteurs se contentaient, le plus souvent,

de déterminer le séquestrant total, soit par la méthode au chlorure de nickel ^(*), soit par mesure du spectre d'absorption du chélate de cuivre ⁽⁹⁾, ou bien, ils s'efforçaient de titrer un métal isolé en milieu de pH donné, à l'aide d'un autre complexant ⁽¹⁰⁾.

Or, en Agronomie par exemple, il était nécessaire de doser, dans une même solution : Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg, en présence d'une quantité de séquestrant insuffisante pour complexer la somme des métaux, et cela sans perturber les équilibres du milieu, donc sans modifier le pH, qui conditionne étroitement les valeurs des constantes de stabilité des complexes ⁽⁸⁾.

La difficulté a été levée par l'utilisation des résines cation-échange. Ces résines permettent de séparer littéralement les ions métalliques des métaux complexés, sans modifier les équilibres au sein de la solution.

Après passage sur une résine convenablement chargée, la liqueur ne contient plus que les fractions qui étaient primitivement séquestrées des métaux lourds ou alcalino-terreux. Les ions métalliques libres restent fixés sur la résine. Une élution convenable permet de les récupérer.

La méthode est très générale et permet, en particulier, l'exploration systématique des équilibres réalisés lors des études des problèmes de séparation des métaux par les différences d'aptitudes à la formation de chélates. C'est elle qu'a étudiée, dans la Note ci-dessus, M. Chambionnat.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) FRYDLENDER, *Revue des Produits Chimiques*, 52, 1950, p. 116-121.

(2) SOUCHAY et GRAIZON, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 34-43.

(3) LEROI, *Les Complexons et leurs applications analytiques (Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée, 1^{re} série, 1953)*.

(4) CHAMBIONNAT, *La Terre Marocaine*, nos 306-307, 1955.

(5) CHAMBIONNAT, *L'importance de la qualité des eaux utilisées dans la préparation des solutions de 2.4.D. (Acad. d'Agric. de France, séance du 18 mai 1955)*.

(6) WEINSTEIN et coll., *Agricultural and Food Chemistry*, 2, 1954, p. 421 sq.

(7) A. F. CAMP, *Ibid*, 1, 1953, p. 294-300.

(8) F. F. BEAR, *Ibid*, 2, 1954, p. 244-251.

(9) *The Versenes*, Technical Bull. n° 2, Bersworth Chemical Co, Framingham, Massachusetts.

(10) WALLACE et coll., *Soil Science*, 80, 1955, p. 101-108.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation de ferrites, nickelites et cobaltites alcalins par électrolyse ignée.* Note (*) de MM. MAURICE DODERO et CHARLES DÉPORTES, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

L'électrolyse de la soude fondue peut donner lieu, à température élevée, avec des électrodes en fer, à une attaque cathodique et à un dépôt anodique de ferrite de sodium rhomboédrique $\text{FeNaO}_2 \propto$ ⁽¹⁾.

Nous avons utilisé le mécanisme particulier de cette électrolyse pour préparer des ferrites, nickelites et cobaltites alcalins dont plusieurs se sont révélés nouveaux. Nous avons opéré à diverses températures dans des creusets d'alumine de 50 à 250 cm³ de capacité.

Les électrodes en fer, nickel ou cobalt sont réalisées avec des plaques du métal pur soudées à l'extrémité d'une tige de fer servant d'amenée de courant. Le bain d'électrolyse est constitué par l'hydroxyde alcalin fondu dans lequel entre en solution le métal corrodé de la cathode sous forme d'anion complexe ⁽¹⁾. Cette corrosion débute immédiatement avec l'électrolyse; sa vitesse est très sensiblement proportionnelle à l'intensité du courant; elle varie et passe par un maximum en fonction de la température; elle est indépendante de la densité de courant pour des valeurs comprises entre 0,1 et 2 A/cm². A titre d'exemple, le maximum est de 4,15 g pour 26,8 Ah à la température de 550° dans le cas du fer.

Dès que la concentration des ions fournis par la dissolution cathodique est suffisante, le métal alcalin, le métal lourd et l'oxygène se combinent à l'anode pour former un conglomerat de cristaux s'accrochant en essaim sur la surface active de celle-ci, qui reste parfaitement inattaquée.

A la fin de chaque électrolyse, l'anode est sortie du bain et, après refroidissement, le dépôt en est séparé mécaniquement, lavé à l'alcool absolu, séché rapidement à l'étuve et conservé en tube scellé; en effet les produits obtenus sont pour la plupart décomposés par l'eau et même altérés par l'humidité atmosphérique.

La nature du dépôt est fonction de la température d'électrolyse, mais indépendante de la densité de courant et de la durée de l'essai. Voici quelques résultats pour des tensions aux bornes de 3 à 4 V, une intensité de 1 à 10 A, une densité de courant anodique de 1 à 20 A/cm² et une durée d'électrolyse de 1 à 3 h.

1° *Électrolyses dans la soude fondue.* — Au-dessus de 850°, nous avons obtenu un ferrite se présentant sous forme de fines aiguilles rougeâtres, de composition Fe 50,9 %, Na 20,0 %, correspondant à la formule globale FeNaO₂; l'étude aux rayons X ⁽²⁾ a révélé qu'il s'agissait d'une forme cristallisée encore inconnue, de structure orthorhombique.

— Deux cobaltites de composition chimique correspondant à la formule CoNaO₂ ont été préparés. Ils se présentent tous deux sous la forme de plaquettes hexagonales gris foncées, à reflet métallique.

L'un obtenu entre 710° et 850° possède une structure rhomboédrique; il est isomorphe du ferrite FeNaO₂ α .

L'autre est préparé en dessous de 710°; ses plaquettes sont très minces et mal formées; sa structure, différente de celle du précédent, est en cours d'étude.

Ces deux cobaltites sont nouveaux.

— Entre 650 et 850°, les deux nickelites rhomboédrique et monoclinique de formule NiNaO_2 préparés récemment par une méthode chimique par Dyer, Boire et Smith ⁽³⁾, ont été obtenus sous forme de plaquettes hexagonales grises et de fines aiguilles vertes.

Nous avons obtenu en outre de l'oxyde de nickel NiO contenant de faibles teneurs de sodium. L'étude aux rayons X a montré qu'il s'agissait de solutions solides.

2° *Électrolyses dans la potasse fondue.* — Vers 650°, nous avons préparé le ferrite FeKO_2 , de structure cubique ⁽⁴⁾.

Un cobaltite de potassium est obtenu au voisinage de la même température; son aspect et sa composition $\text{Co } 52\%$ et $\text{K } 17,2\%$, correspondent à ceux du produit préparé par voie chimique par Belluci et Dominici ⁽⁵⁾. Ces auteurs lui attribuent la formule $\text{Co}_4\text{K}_2\text{O}_8$.

Enfin, encore à la température de 650°, l'oxyde NiO pur de structure cubique se dépose sous forme d'aiguilles noires.

3° *Électrolyses dans un mélange de lithine et de soude fondues :* $\text{LiOH} + 2\text{NaOH}$:

A 620°, nous avons obtenu le ferrite de lithium FeLiO_2 , de structure cubique ⁽⁶⁾, non magnétique.

En résumé, cette méthode nous a permis de préparer, par réactions anodiques, plusieurs composés très bien cristallisés dont trois sont nouveaux.

Nous poursuivons la préparation de composés analogues en utilisant d'autres métaux et des mélanges d'hydroxydes alcalins et alcalino-terreux.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) M. DODERO, *J. Chim. Phys.*, **49**, n° 2, février 1952.

(2) FÉLIX BERTAUT et PIERRE BLUM, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 429.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, n° 6, 1954, p. 1499-1503.

(4) *Struktur Berichte*, **3**, p. 430-431.

(5) *Atti. Accad. Lincei*, **16**, 1907, p. 315.

(6) E. POSNYAK et F. W. BARTH, *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 2234-2239.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations sur les mécanismes d'attaque de l'aluminium de haute pureté par l'eau à haute température.* Note (*) de MM. JEAN HERENGUEL et PIERRE LELONG, présentée par M. Georges Chaudron.

Un travail récent de H. Coriou, L. Grall et J. Hure ⁽¹⁾ a attiré l'attention sur l'agrandissement d'éprouvettes plates en aluminium de pureté 99,99 recristallisé, par action de l'eau au-dessus de 200° C, phénomène qui n'avait pas été observé sur le métal de pureté industrielle essayé dans ces conditions par J. E. Draley et N. E. Ruther ⁽²⁾.

Nous avons précisé par des examens micrographiques les mécanismes

d'attaque du métal de haute pureté par l'eau à 165 et à 205° C, après un polissage électrolytique ou chimique. Trois processus distincts ont pu être identifiés; leurs cinétiques respectives sont représentées sur la figure 1, pour la température de 165° C :

La courbe 1 rend compte de la formation d'un film homogène continu et transparent qui couvre toute la surface, et dont la croissance se limite à 12 μ environ.

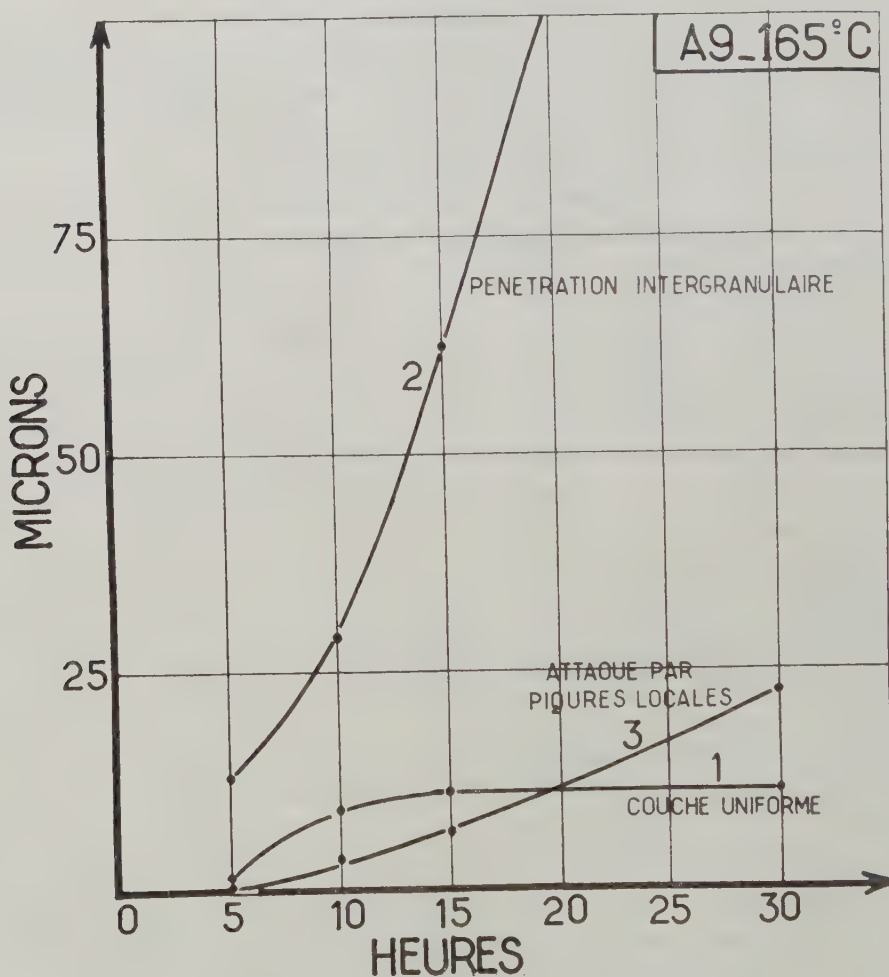


Fig. 1.

La courbe 2 est relative à une pénétration intergranulaire du même film que précédemment. Sur la micrographie de la figure 2 on peut voir le film homogène de surface et intergranulaire, après 10 h à 165° C (G = 500). Le graphique montre que l'attaque aux joints est rapide; elle ne se ralentit pas avec le temps et conduit à une dislocation intergranulaire complète.

La courbe 3 correspond au développement de piqûres à l'interface métal-film primaire, phénomène qui se superpose aux précédents, et se

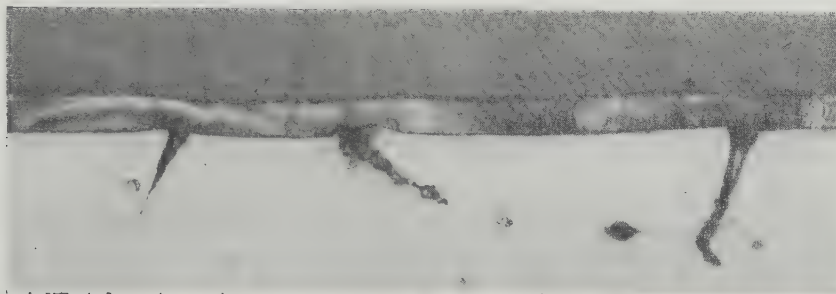


Fig. 2.

substitue progressivement au premier. La micrographie de la figure 3 représente sur coupe une telle attaque après 30 h à 165° C ($G \times 1000$); on voit que les piqûres progressent de façon désordonnée en surface comme dans les cheminements intergranulaires.

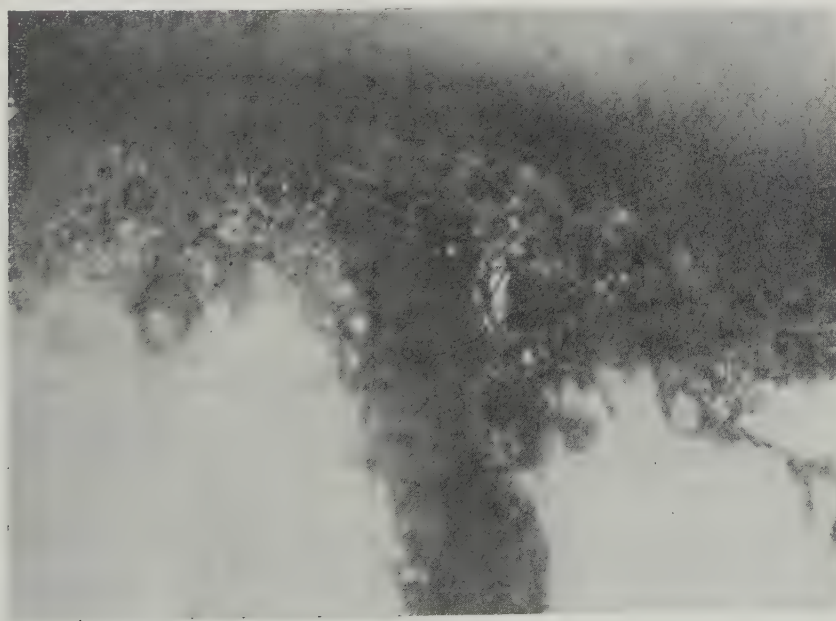


Fig. 3.

Le premier mode d'attaque présente des analogies avec l'oxydation anodique et il protège le métal. Le deuxième et surtout le troisième conduisent à la destruction de l'échantillon. Nous remarquerons que le deuxième

rappelle le « maillage » dans l'oxydation anodique ⁽³⁾. Quand on augmente la température, la pénétration intergranulaire persiste, mais l'attaque désordonnée par piqûres devient le phénomène prédominant.

L'agrandissement de l'échantillon, compte tenu de son épaisseur et de la dimension du grain, reste limité à 10 % environ du fait de la seule attaque intergranulaire (le gonflement du film est de 50 à 100 %). Par contre, dès que les piqûres apparaissent et se développent, l'agrandissement s'accroît et atteint des valeurs de 30 à 75 %.

Pour qu'un changement de dimensions se produise au cours d'une attaque il apparaît que les conditions suivantes doivent être simultanément remplies: formation d'un film avec gonflement, pénétrations dans une direction normale à la surface (d'autant plus efficaces qu'elles sont nombreuses, même si elles sont élémentairement de faible importance) et sur un matériau capable de fluage à la température de l'attaque.

Les observations décrites permettront d'apprécier et de classer les effets spécifiques des diverses additions qu'on peut faire à l'aluminium pour augmenter sa tenue à l'eau à haute température.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(1) Communication à la Société française de Métallurgie, le 8 mars 1956 (à paraître).

(2) *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genève (août 1955), A/Conf. 8/P/335.

(3) P. LACOMBE et P. MORIZE, *Métaux et Corrosion*, 19, 1944, p. 30.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'influence du carbone sur les flammes froides et l'inflammation en deux stades des mélanges de pentane normal et d'oxygène*. Note de MM. MICHEL LUCQUIN et PAUL LAFFITTE, présentée par M. Paul Pascal.

Du noir de carbone déposé artificiellement sur les parois du réacteur relève la limite des flammes de second stade des mélanges $C_5H_{12} + 2O_2$, surtout au-dessous de 300°C et au-dessus de 380°C. Les flammes froides multiples sont supprimées et la première et unique flamme froide est suivie d'une réaction ayant lieu avec une augmentation momentanée de la pression.

Dans de précédentes Notes nous avons donné les limites des domaines des flammes froides et des flammes de second stade des mélanges de *n*-pentane et d'oxygène en fonction de la pression, de la température et de la concentration ⁽¹⁾. Ces limites dépendent dans une certaine mesure des particularités chimiques de la réaction lente qui les précède. Les facteurs modifiant cette réaction lente doivent donc avoir une influence sur les limites précédentes de sorte qu'en étudiant la variation de celles-ci, lorsqu'on modifie certaines conditions expérimentales, on peut espérer obtenir des

renseignements sur la réaction lente. Parmi les facteurs qu'il nous a semblé intéressant d'étudier nous avons choisi l'influence du carbone, parce qu'il se dépose naturellement sur les parois du récipient de réaction dans l'inflammation en deux stades (et aussi parce qu'il joue un rôle important lors du phénomène du choc dans les moteurs à explosion).

Le carbone utilisé était du noir de carbone (H.A.F. Vulcan 3) constitué de carbone à peu près pur et ayant une surface de $72 \text{ m}^2/\text{g}$. Il était réparti sur la surface interne du récipient de réaction à raison de 2 à $3 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

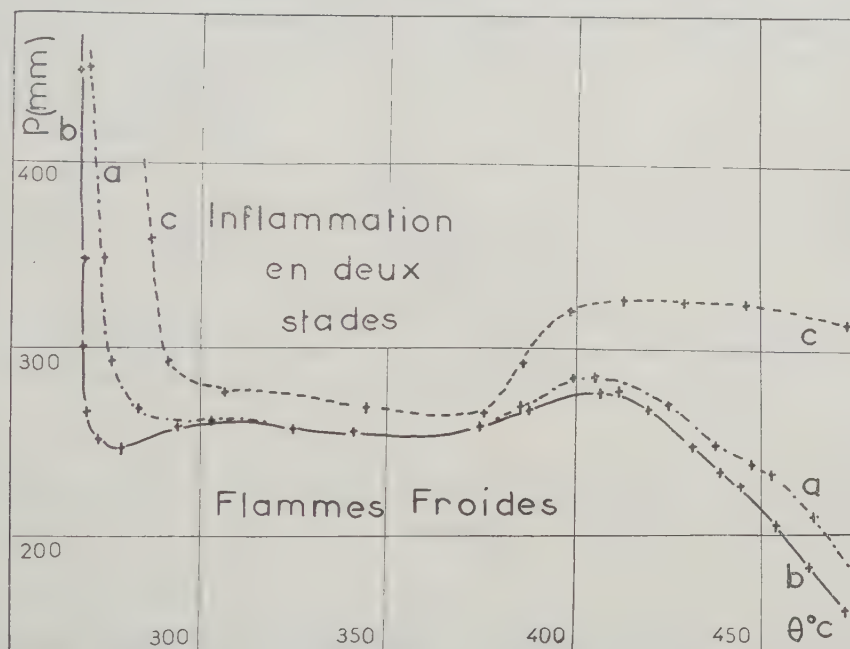


Fig. 1.

Les déterminations étaient faites suivant la technique précédemment utilisée; toutefois on ne pouvait réaliser dans le réacteur, avant l'introduction du mélange gazeux combustible, un vide aussi poussé (10^{-3} à 10^{-1} mm Hg) que lorsqu'on opère en absence de noir de carbone. Les résultats obtenus sont résumés par le diagramme de la figure 1 où les courbes *aa*, *bb* et *cc* donnent en fonction de la pression et de la température les limites, dans des conditions différentes et précisées ci-dessous, du domaine d'inflammation en deux stades (situé au-dessus des courbes précédentes) du mélange $n\text{-C}_5\text{H}_{12} + 2\text{O}_2$ dans un récipient cylindrique en pyrex de mêmes dimensions que celui utilisé dans les recherches antérieures.

La courbe *aa* a été obtenue sans addition de noir de carbone et en faisant les déterminations les unes à la suite des autres sans nettoyer la surface interne du réacteur, c'est-à-dire dans les mêmes conditions expérimentales

que pour la courbe déjà publiée. La courbe *bb* a été obtenue en nettoyant la surface du réacteur après détermination de chaque point (c'est-à-dire chaque fois après trois ou quatre expériences). Enfin la courbe *cc* a été obtenue après dépôt de noir de carbone sur la surface interne du récipient de réaction comme il a été dit plus haut. On voit qu'en présence de carbone la limite du domaine des flammes de second stade est notablement relevée au-dessous de 300° C, ce qui correspond à une action sur la première flamme froide. Entre 300 et 380° C la limite ne subit qu'une faible élévation et l'influence du noir de carbone est bien moindre. Mais au-delà de 380° C celle-ci devient de plus en plus importante, la limite étant relevée de 100 mm environ vers 450° C.

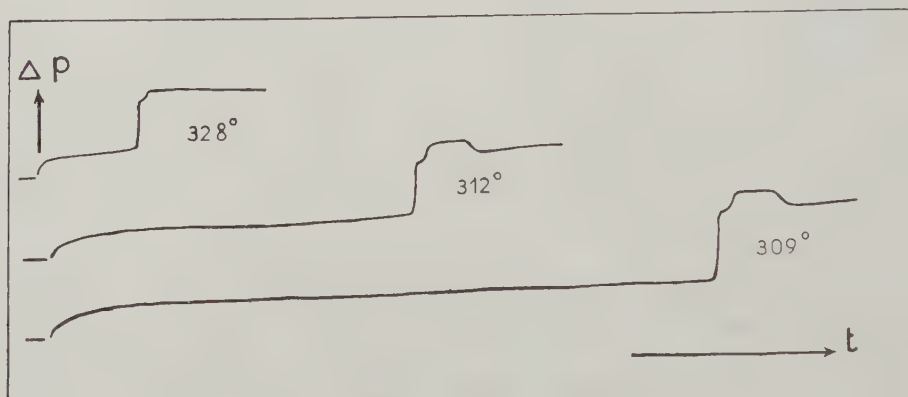


Fig. 2.

Le dépôt artificiel de carbone déplace également la limite inférieure des flammes froides antérieurement déterminée ⁽¹⁾ (courbe non reproduite sur la figure 1). Aux basses températures (vers 275° C) cette limite est relevée d'une vingtaine de degrés environ. A plus haute température (vers 330-350° C environ) la pression limite inférieure (moins de 50 mm Hg environ) est relevée d'une trentaine de millimètres. D'autre part, étant donné les conditions expérimentales, il n'a pas été possible de faire des mesures au voisinage de « l'accident » déjà signalé (vers 390-400° C) et qui ne se manifeste pratiquement plus en présence de carbone. Mais la conséquence la plus importante de l'influence du carbone sur les flammes froides est la disparition des flammes multiples. Ainsi sur les enregistrements de la pression en fonction du temps obtenus sous la pression de 145 mm de mercure à 328°, 312 et 309° C et reproduits (*fig. 2*) à titre d'exemples, on constate que la première flamme froide n'est que fort peu perturbée malgré le relèvement de la limite. Mais on voit qu'elle est suivie, et ceci dans tout le domaine d'inflammation froide, d'une réaction (probablement hétérogène et assez exothermique) qui se manifeste par une augmentation momen-

tanée de pression d'autant plus accentuée que la température est plus faible. Cette augmentation de pression n'est pas liée aux flammes multiples puisqu'on l'observe déjà à la limite, dans une zone où, de toutes façons, il n'y a qu'une seule flamme froide. On se trouve donc en présence d'une orientation particulière de la réaction d'oxydation qui se manifeste après la première flamme. De ces résultats on peut donc conclure que ce sont probablement les produits résultant de la première flamme froide, et en particulier les aldéhydes ⁽²⁾, qui brûlent d'une manière différente en présence du carbone, tandis que les peroxydes, qui sont à l'origine de la flamme froide, sont peu influencés par la présence du carbone. La diminution de la quantité d'aldéhydes, qui s'accumulent lorsque croît la température ⁽³⁾, est ainsi liée à la diminution de l'importance de la réaction exothermique suivant la flamme froide.

Ces recherches sur le rôle catalytique du carbone seront poursuivies et précisées en étudiant l'influence d'additions, en même temps que du noir de carbone, d'aldéhydes et de peroxydes dans le mélange réactionnel.

(1) M. LUCQUIN et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1095; **241**, 1955, p. 949.

(2) J. BARDWELL et C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. A*, **203**, 1951, p. 375.

(3) C. BAILEY et R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc. A*, **212**, 1952, p. 311.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les oxydes métalliques*. Note de MM. **ANDRÉ BOULLÉ** et **CHARLES CHALÉROUX**, présentée par M. Paul Lebeau.

Mise en évidence de l'influence de la vapeur d'eau dans l'attaque de certains oxydes par le gaz chlorhydrique. Stabilisation de chlorures instables.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, nous avons caractérisé l'avancement de la réaction $MO + 2 HCl \rightarrow MCl_2 + H_2O$ par le facteur r tel que $r = \Delta P' / \Delta P$, ΔP étant l'augmentation de poids correspondant à la transformation totale de l'oxyde en chlorure, et $\Delta P'$, l'augmentation de poids mesurée après passage du gaz sur le solide pendant un temps donné. Pour certains des oxydes étudiés, les courbes $r = f(t)$ présentent un minimum en fonction de la température; tel est le cas pour CuO (*fig. 1*) et Cu_2O (*fig. 2*).

Dans la présente Note, nous donnons de l'existence de ce minimum une explication basée sur l'influence de la vapeur d'eau dégagée. En effet, lorsque l'attaque de l'oxyde par l'acide gazeux a lieu dans la zone de température correspondant à la branche descendante des courbes, le produit n'est pas homogène en fin d'expérience; il est facile de s'en assurer lorsque l'oxyde et le chlorure n'ont pas la même couleur; ainsi dans le cas de CuO , après réaction entre 65 et 80°, la masse est noire (CuO) du côté de l'arrivée

du courant gazeux, et jaunâtre (CuCl_2) à l'autre extrémité de la nacelle, précisément là où le produit a été en contact non seulement avec le gaz HCl mais avec la vapeur d'eau provenant d'un début de réaction dans la partie de la nacelle située en amont.

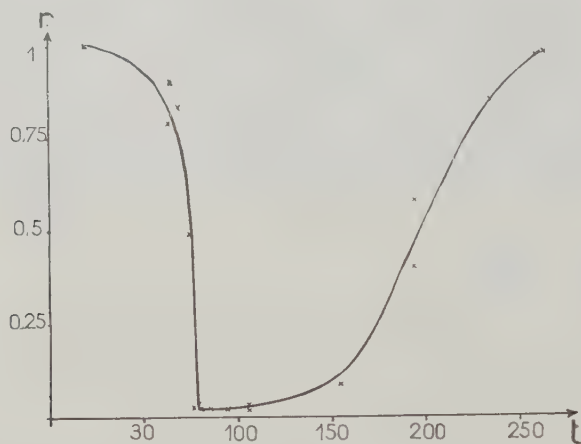


Fig. 1.

Pour vérifier l'influence de la vapeur d'eau, trois expériences ont été effectuées à 90° en utilisant simultanément dans la même nacelle l'oxyde CuO et l'oxyde Cu_2O lequel est totalement transformé en chlorure dans le domaine de température envisagé et constitue en somme la source

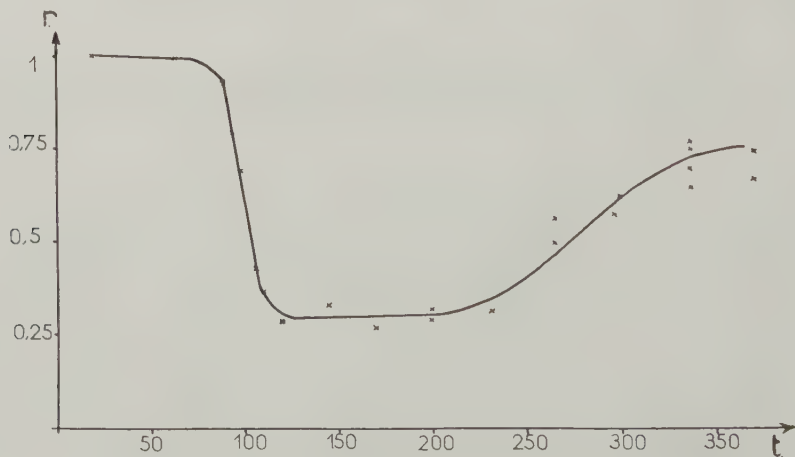


Fig. 2

d'une quantité connue de vapeur d'eau. Par rapport à CuO : dans l'essai n° 1, Cu_2O est en amont; dans l'essai n° 2, Cu_2O est en aval. Dans l'essai n° 3, les deux oxydes sont mélangés intimement. L'essai n° 0 correspond à l'oxyde CuO seul qui est à peine attaqué à 90° , $r = 0,03$.

Expé- rience.	t° .	r .	Prise de Cu O.	$\Delta p'$ total.	H ₂ O total.	Prise de Cu ₂ O.	H ₂ O due à Cu ₂ O.
0.....	90	0,03	0,265	0,005	0,003	0	0
1.....		0,86	0,211	0,163	0,057	0,1125	0,014
2.....		0,45	0,232	0,1215	0,041	0,1215	0,016
3.....		0,72	0,243	0,1685	0,057	0,123	0,016
Prise de silice.							
4.....	65	0,9	0,234	0,145	0,046	0	—
5.....		0,03	0,249	0,004	0,002	0,712	—

Dans l'essai n° 1, l'oxyde CuO est pratiquement soumis à l'action d'un mélange gazeux HCl et H_2O et la valeur du rapport r passe de 0,03 à 0,86. Lorsque les deux oxydes sont mélangés, r a une valeur intermédiaire.

Il était à présumer que l'influence de la vapeur d'eau serait atténuée dans certaines circonstances, par exemple dilution de l'oxyde dans un produit inerte ou dégagement trop rapide de l'eau à partir d'une certaine température. Effectivement lorsque l'oxyde CuO est mélangé avec de la silice (non attaquée par l'acide dans nos conditions opératoires), la valeur du rapport r , à 65° par exemple, passe de 0,9 à 0,03 (essais nos 4 et 5).

Ainsi l'existence du minimum dans les courbes $r = f(t)$ peut s'expliquer par les effets en partie contraire des deux facteurs : température et vapeur d'eau.

D'une manière générale, la vitesse d'attaque croît avec la température et il en est bien ainsi dans nos expériences qui ne sont d'ailleurs pas réalisées dans les conditions de l'équilibre (durée limitée et courant gazeux continu). Quant à la vapeur d'eau, elle favorise la réaction si elle n'est pas éliminée trop vite; mais lorsqu'à partir d'une certaine température, qui dépend de la quantité d'oxyde mise en jeu, la durée de contact de la vapeur d'eau et de l'oxyde est trop brève, l'attaque ralentit considérablement et ne redevient notable que sous la seule action de la température (*fig. 1 et 2*).

Signalons enfin qu'une difficulté est apparue lorsque l'attaque d'oxydes conduit à la formation de chlorures instables à la température ordinaire; c'est le cas de PbO_2 qui donne PbCl_4 . La formation de ce chlorure est néanmoins certaine car il a été stabilisé sous forme du sel double : Cl_4Pb , ClNH_4 ainsi que l'avait effectué Oechsel (²), mais dans des conditions différentes. Pour cela l'oxyde PbO_2 est mélangé avec un excès de ClNH_4 ; en fin d'expérience les cristaux jaunes du sel double sont recueillis et identifiés par leur diagramme X. L'attaque de l'oxyde PbO_2 est presque totale à -20° mais lors du réchauffement opéré en courant d'azote une quantité importante de PbCl_4 se décompose avec dégagement de chlore (qui est recueilli et dosé ainsi que la vapeur d'eau). La phase solide finale

est constituée par un mélange de chlorure de plomb Cl_2Pb et de sel double Cl_4Pb , ClNH_4 .

Cette étude a donc montré que l'action du gaz chlorhydrique sur les oxydes métalliques aboutit à la formation du chlorure correspondant, résultat parfaitement attendu. Nous avons pu néanmoins mettre en évidence pour certains oxydes l'existence de deux processus de réaction, l'une au voisinage de la température ordinaire où la vapeur d'eau formée au cours de l'attaque favorise l'action de l'acide chlorhydrique, l'autre à température supérieure où l'eau, par suite de son élimination rapide, n'intervient plus. Ainsi se trouve expliqué pour nos conditions opératoires le ralentissement de la réaction dans une zone intermédiaire de température; ralentissement que l'on aurait pu attribuer à la formation d'un composé intermédiaire : oxychlorure par exemple, mais l'examen aux rayons X montre que dans tous les cas la phase solide est constituée par un simple mélange oxyde-chlorure.

(¹) C. CHALÉROUX, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1218.

(²) *Thèse*, Strasbourg, 1938.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un iodure-sulfure d'aluminium.*

Note de M. **JOSEPH HEUBEL**, transmise par M. Louis Hackspill.

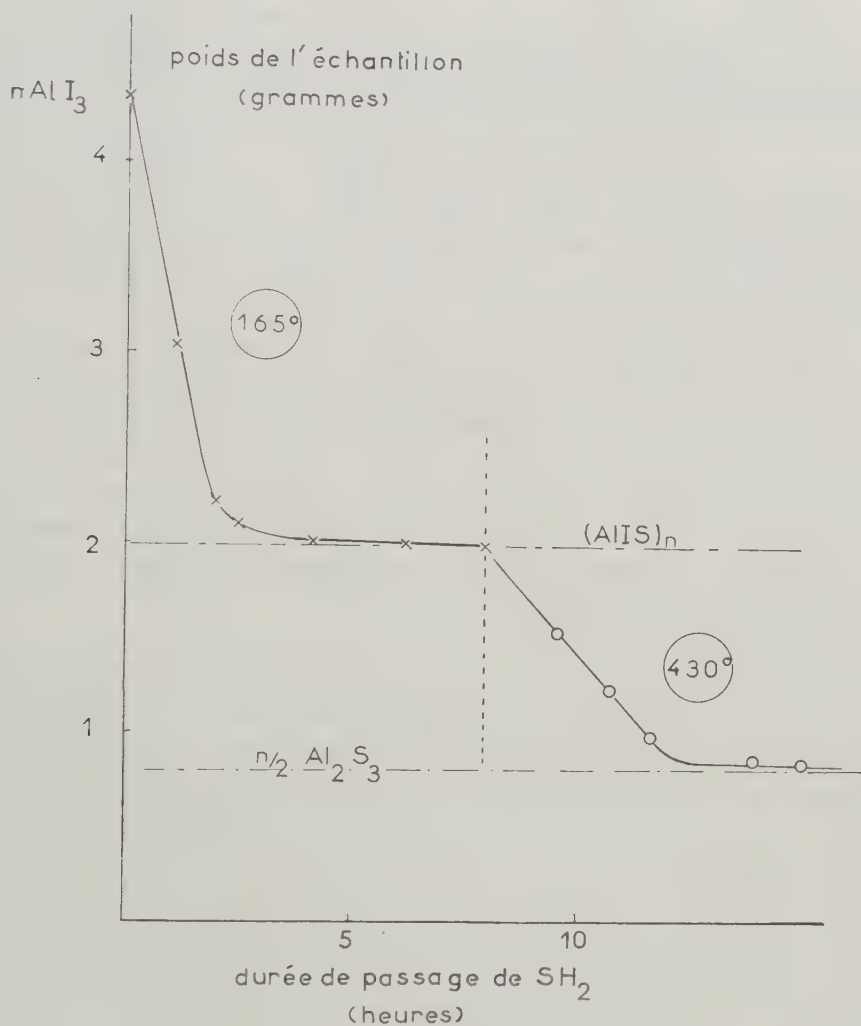
Mise en évidence d'un composé nouveau : l'iodure-sulfure d'aluminium $(\text{AlIS})_n$. Description de deux préparations. Étude de sa stabilité thermique et de son comportement vis-à-vis de divers réactifs : oxygène, eau, ammoniac, solvants organiques. Rapprochement avec des composés analogues de formule AlSR . Essais de préparation d'un acide thioaluminique.

Lorsque l'on fait réagir le gaz H_2S sur l'iodure d'aluminium vers $160-170^\circ$, on observe un dégagement de gaz iodhydrique. En même temps il y a fixation de soufre. Le dégagement s'arrête pratiquement après départ de 2 mol IH . La figure représente la perte de poids de l'échantillon AlI_3 en fonction du temps de passage de H_2S à 165° , puis à 430° .

Le produit obtenu, blanc, légèrement beige contient pour 1 atome d'aluminium, 1 atome d'iode et 1 atome de soufre. Sa formule brute est $(\text{AlIS})_n$. Il se conserve en ampoules scellées, mais brunit assez rapidement à l'air. En l'absence d'humidité sa tension de vapeur est négligeable à température ordinaire. Mais il suffit de traces de vapeur d'eau pour provoquer un dégagement de H_2S .

Le même composé peut être obtenu par action de H_2S sur une solution bouillante d'iodure d'aluminium dans le sulfure de carbone. La réaction dure plusieurs heures. La solution, limpide d'abord, se trouble et un

précipité se dépose, qui a la même composition que le produit obtenu par voie sèche. Cette deuxième préparation est à rapprocher de celle d'un iodure-sulfure de bore décrit dans un travail récent (1), mais on ne dépasse pas le stade de l'iodure-sulfure et l'atome d'iode ne peut être remplacé par SH.



Ces deux préparations donnent un produit amorphe. Le diagramme de diffraction de rayons X ne présente aucune raie identifiable.

L'iodure-sulfure d'aluminium est assez stable thermiquement. En atmosphère d'azote on observe une perte de poids faible régulière entre 150 et 450°. Elle varie suivant la préparation et le traitement préalable de l'échantillon entre 10 et 20 %. Elle est suivie d'une chute brusque de poids entre 470 et 490° (vitesse de chauffe, 150°/h) représentant environ 50 % du poids initial. Il lui correspond un départ d'iodure d'aluminium.

Remarquons que la sublimation de AlI_3 pur ou mélangé au sulfure d'aluminium a lieu à 250° environ, avec la même vitesse de chauffe. En atmosphère d'oxygène l'iodure-sulfure perd brutalement son iode à 170° . Chauffé au-dessus de 500° dans un courant de gaz sulfhydrique il se transforme rapidement et quantitativement en sulfure Al_2S_3 . Mais cette transformation a lieu aussi à des températures notablement inférieures en même temps que la vitesse de réaction diminue. La partie droite de la figure correspond à une expérience réalisée à 430° . L'iodure-sulfure d'aluminium est très sensible à l'eau. L'hydrolyse sans ménagements donne de l'alumine, Al^{3+} , I^- , IH et SH_2 . Cependant si l'hydrolyse est faite dans un courant de gaz inerte saturé de vapeur d'eau à 20° , seul SH_2 est libéré, contrairement à ce qui se passe pour un mélange Al_2S_3 , AlI_3 . Le résidu, visqueux, a la consistance du miel et est coloré en brun. Il ne contient plus de soufre.

Pour 1 atome d'aluminium on retrouve 1 atome d'iode et environ 6 mol d'eau (si l'on ne différencie pas OH et OH_2). L'iodure-sulfure d'aluminium est insoluble dans le sulfure de carbone et le benzène, solvants de l'iodure d'aluminium, qui ne l'altèrent pas. Ainsi ce dernier n'est pas extrait au Soxhlet même après une dizaine d'heures. Seules des traces d'iode sont libérées, mais qui semblent provenir d'une faible oxydation superficielle. L'alcool réagit sur l'iodure-sulfure avec libération de SH_2 . L'éther rigoureusement anhydre semble être sans action.

L'ammoniac se fixe sur $(AlIS)_n$ à raison de 4 mol par mol. Deux mol NH_3 s'éliminent par chauffage vers 100° . Des deux qui restent, l'une est liée à l'iode — on a identifié l'iodure d'ammonium aux rayons X —, l'autre semble être liée à l'aluminium comme groupe NH_2 . Une étude en cours doit permettre de préciser ce point. La formation d'iodure-sulfure d'aluminium est à rapprocher de celle des alkyl-sulfures d'aluminium obtenus par K. Geiersberger et H. Galster (²). Ces alkyl-sulfures sont préparés dans des conditions analogues : action de SH_2 sur l'aluminium triméthyle à basse température ou sur l'éthérate d'aluminium triéthyle à température ordinaire. Ces produits sont amorphes. En réalisant cette dernière expérience, mais à 200° , j'ai obtenu un produit contenant pour 1 Al, 1 S et un peu moins d'un groupement éthyle.

Il ne semble pas que l'on puisse aboutir par l'une des préparations signalées plus haut à l'acide métathioaluminique correspondant à l'acide métathioborique.

J'ai fait de nombreux essais en vue d'obtenir un acide thioaluminique : attaque directe de l'aluminium amalgamé par H_2S , action de $NaHS$ sur $AlBr_3$ dans SH_2 liquide ($SHNa$ est trop peu soluble), action du sulfure de la triéthylamine sur $AlBr_3$ dans SH_2 liquide, action de SH_2 sur l'éthylate d'aluminium, électrolyse de $NaHS$ dans l'alcool absolu avec électrodes

d'aluminium, mais, jusqu'à présent, aucune des méthodes utilisées ne semble donner le résultat recherché.

(¹) E. WIBERG et W. STURM, *Angew. Chem.*, **67**, 1955, p. 483.

(²) *Z. anorg. allg. Chem.*, **274**, 1953, p. 289.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Absorption dans l'infrarouge d'éthynyl-carbinols tertiaires*. Note (*) de MM. **RENÉ HEILMANN**, **PHILIPPE TRAYNARD** et **RENÉ GLÉNAT**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont étudié les spectres d'absorption dans l'infrarouge d'un certain nombre d'alcools propargyliques substitués; quelques aspects caractéristiques des bandes principales sont, en outre, décrits.

Dans le cadre d'une série de travaux entrepris sur les alcools du type

$$\begin{array}{c} R_2 \\ \diagup \\ R_1-C-C\equiv CH, \text{ et plus particulièrement sur leur transposition en composés} \\ \diagdown \\ OH \end{array}$$

carbonylés (¹), nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'infrarouge de ces éthynyl-carbinols tertiaires.

On ne relève qu'un nombre relativement restreint de travaux, d'ailleurs assez récents, sur les spectres infrarouge de molécules acétyléniques complexes. Rien n'a été publié, à notre connaissance, sur l'objet de la présente Note.

Nous avons utilisé un spectrographe pour infrarouge de Leitz à optique de sel et double rayon. La région des vibrations de valence entre 1 600 et 3 500 cm^{-1} a été particulièrement considérée; aucune donnée précise sur les autres modes de vibration n'est, en effet, pratiquement accessible.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus; les spectres ont été enregistrés pour des composés purs, sous forme de films liquides de 5 à 25 μ d'épaisseur.

Les sigles habituels : tf (très faible), f (faible), m (moyenne), F (forte), TF (très forte) désignent l'intensité des bandes d'absorption dont la position dans l'échelle des longueurs d'ondes est indiquée en cm^{-1} .

Compte tenu de l'appareillage dont nous disposions, les positions des bandes aiguës sont données avec les approximations suivantes : $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$ vers 3 000 cm^{-1} , $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$ vers 2 000 cm^{-1} et $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ vers 1 000 cm^{-1} .

1. *Bande* (OH). — Très large et très intense dans les spectres de tous les alcools examinés, située entre 3 300 et 3 400 cm^{-1} , elle est caractéristique d'une association intermoléculaire du type polymérique.

En vue de préciser la nature de cette association, nous avons examiné les spectres de l'alcool (II) en solution dans le tétrachlorure de carbone. Pour une certaine dilution (1 M environ), deux bandes aiguës apparaissent dans la

région de vibration de valence OH : l'une (OH)_i située vers 3 450 cm⁻¹ (2,90 μ) et l'autre, (OH)_v vers 3 570 cm⁻¹ (2,8 μ). L'intensité de l'absorption est dans le cas de (OH)_i inversement proportionnelle à la dilution ; la bande correspondante disparaît totalement pour une solution 0,025 M environ. A ce stade, seule subsiste la bande aiguë (OH)_v dont l'évolution est inverse de celle de (OH)_i : son intensité est, en effet, directement proportionnelle à la dilution. Les alcools (V) et (VIII) examinés dans les mêmes conditions nous ont conduits à des observations identiques.

Alcools.	Épaisseur de la cellule (μ).	(OH) Position (cm ⁻¹).	(≡CH) Position (cm ⁻¹).	(C≡C) Position (cm ⁻¹).
(CH ₃) ₂ C(OH).C≡CH (I)	25	3 300 (TF)	3 260 (TF)	2 100 (tf)
CH ₃ (C ₂ H ₅)C(OH).C≡CH (II)	25	3 330 (TF)	3 270 (TF)	2 100 (f)
CH ₃ (C ₃ H ₇)C(OH).C≡CH (III)	5	3 300 (TF)	3 280 (TF)	2 100 (tf)
CH ₃ (iso-C ₄ H ₉)C(OH).C≡CH (IV) . . .	5	3 390 (TF)	3 310 (TF)	2 115 (tf)
CH ₃ (tert-C ₄ H ₉)C(OH).C≡CH (V) . . .	5	3 440 (TF)	3 290 (TF)	2 115 (tf)
CH ₃ (C ₆ H ₁₃)C(OH).C≡CH (VI)	5	3 330 (F)	3 290 (TF)	} Absente à 5 μ- sous 25 μ; 2 115' (tf)
(C ₂ H ₅) ₂ C(OH).C≡CH (VII)	5	3 410 (TF)	3 330 (TF)	2 130 (tf)
(C ₃ H ₇) ₂ C(OH).C≡CH (VIII)	5	3 410 (TF)	3 310 (TF)	2 110 (tf)
C ₅ H ₁₀ >C(OH).C≡CH (IX)	5 (*)	3 330 (F)	3 280 (F)	2 100 (tf)
CH ₂ (C ₆ H ₅)C(OH).C≡CH (X)	25 (*)	3 370 (TF)	3 257 (F)	2 100 (f)
(C ₆ H ₅) ₂ C(OH).C≡CH (XI)	25 (*)	3 390 (TF)	3 260 (TF)	2 105 (f)

(*) Composés en surfusion.

Ces résultats sont en tous points comparables aux constatations faites par l'un de nous en collaboration avec R. Freymann ⁽²⁾ dans le cas de β-cétols. Les spectres infrarouges de ces derniers en solution dans CCl₄ mettent, en effet, en évidence des bandes 3ν(OH)_v et 3ν(OH)_i (respectivement à 0,9672 et 0,9859 μ) dont la variation en fonction de la dilution est semblable à celle des deux bandes (OH) correspondantes des éthynyl-carbinols.

La nature classique de l'association qui intervient entre les molécules d'alcools acétyléniques, semble bien ainsi être précisée.

2. *Bande* (≡CH). — D'intensité toujours très forte et située entre 3 260 et 3 330 cm⁻¹, en accord avec les travaux antérieurs [*cf.* entre autres : ⁽³⁾], cette bande se présente comme un pic plus ou moins marqué, contigu à la large bande d'association (OH).

3. *Bande* (C≡C). — On sait que l'absorption due à la triple liaison acétylénique aux environs de 2 100 cm⁻¹ (4,75 μ) dépend du nombre de substituants. L'examen de cette bande a été facilité par le nombre très restreint de vibrations fondamentales dans cette région. En accord avec les données Raman antérieures, Wotiz et ses collaborateurs ⁽³⁾ ont attribué les positions suivantes à la bande (C≡C) dans l'infrarouge :

Triple liaison monosubstituée $\text{HC} \equiv \text{CR}$: 2 100-2 140 cm^{-1} ;

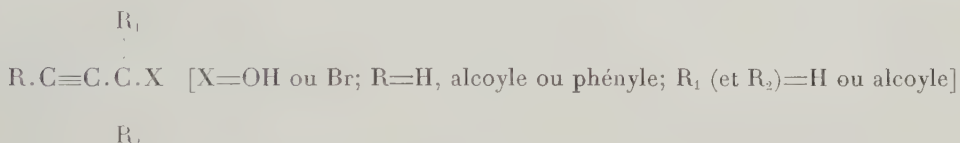
Triple liaison disubstituée $\text{RC} \equiv \text{CR}'$: 2 190-2 280 cm^{-1} .

Ces valeurs, confirmées ultérieurement par d'autres travaux (*), sont généralement admises.

Quant à l'intensité de cette bande, moyenne pour les acétyléniques vrais, il est également admis (3) qu'elle décroît jusqu'à une valeur très faible, à mesure que la triple liaison se déplace vers l'intérieur de la molécule. Lorsque le composé est symétrique, comme par exemple $\text{RO}_2\text{C} \equiv \text{CO}_2\text{R}$, aucune vibration ($\text{C} \equiv \text{C}$) n'est observée dans l'infrarouge.

Les éthyngyl-carbinols tertiaires que nous avons examinés présentent tous, entre 2 100 et 2 130 cm^{-1} la bande caractéristique des acétyléniques monosubstitués. Cependant, l'intensité reste très faible ou extrêmement faible par rapport à celle des bandes dues aux autres vibrations de valence, ce qui semble en désaccord avec les observations mentionnées précédemment.

4. *Région des 1 700 cm^{-1} .* — Aucune absorption n'a été décelée dans cette région, sur laquelle les travaux de Wotiz et ses collaborateurs (3) ont attiré l'attention. Ces auteurs ont signalé une absorption sélective dans cette zone, des composés



Aucune assignation précise n'a pu être établie.

5. *Vibrations de déformation.* — Nous avons relevé entre 800 et 1 000 cm^{-1} , dans chaque spectre, une bande (m) à (TF), assez variable en position (905-955 cm^{-1}), accompagnée d'une ou plusieurs autres bandes (m) à (F). La multiplicité des modes de vibration dans cette région et le manque de travaux s'y rapportant rendraient incertaines les hypothèses que nous pourrions proposer concernant l'origine de ces bandes.

Des travaux ultérieurs sur l'absorption infrarouge de composés propargyliques dérivés de ceux que nous avons utilisés permettront, nous le pensons, d'élucider certaines particularités des résultats exposés dans la présente Note.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) R. HEILMANN et R. GLENAT, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1954, p. 59; *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 877.

(2) R. HEILMANN et R. FREYMAN, *Ann. Univ. Grenoble*, 19, 1943, p. 131; R. FREYMAN et R. HEILMANN, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 415.

(3) J. H. WOTIZ, F. A. MILLER et R. J. PALCHAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5055.

(4) J. C. H. ALLAN, G. D. MEAKINS et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1874.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de l'acide vératrylpyruvique (diméthoxy-3.4 benzylpyruvique)*. Note (*) de MM. **PAUL CORDIER** et **WILLIAM HATHOUT**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction par l'hydroborure de potassium de l'acide vératralpyruvique donne naissance à un complexe boriqué de l'acide véatrallactique dissocié en milieu fortement chlorhydrique. Sous l'action de la soude à chaud l'acide α -alcool- β -éthylénique donne l'acide vératrylpyruvique dont on a étudié la condensation avec l'acétone et l'acétophone. Sous l'action de l'acide chlorhydrique à 100° l'acide véatrallactique conduit à l'acide véatroylpropionique.

1. Nous avons appliqué pour la préparation de l'acide vératrylpyruvique ⁽¹⁾ la méthode indiquée précédemment par l'un de nous et J. Bougault ⁽²⁾ pour l'obtention des acides benzyl- et anisyl-pyruviques, méthode utilisée ensuite par Mani Mayer ⁽³⁾ pour la préparation de l'acide *p*-méthylbenzylpyruvique. Cette technique nous a imposé les différents stades suivants :

a. Préparation de l'acide vératralpyruvique



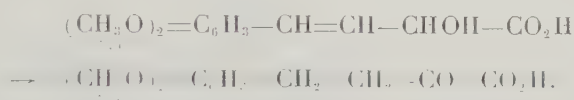
ce composé a été obtenu dans de bonnes conditions par la méthode de Reimer ⁽⁴⁾ : condensation de l'aldéhyde vératrique avec l'acide pyruvique en présence de potasse dans l'alcool méthylique; cet acide connu se présente en belles aiguilles jaunes F 155°.

b. Hydrogénation de l'acide vératralpyruvique en acide véatrallactique; nous avons essayé l'emploi de l'hydroborure de potassium qui nous avait donné de bons résultats dans le cas de l'obtention des acides benzal-, anisal- et tolual-lactiques. L'hydrogénation a été faite en milieu aqueux légèrement alcalin, après un contact de 24 h la liqueur étant presque entièrement décolorée nous avons constaté que l'acidification par l'acide chlorhydrique dilué donnait un précipité d'aspect gommeux se solidifiant lentement; séparé il est soluble dans l'eau chaude, après refroidissement la solution est agitée avec de l'éther qui enlève une petite quantité d'acide non saturé cétonique; la liqueur aqueuse abandonnée laisse précipiter un produit amorphe incolore qu'on isole par filtration au bout de quelques jours. Ce composé se décompose vers 175-180° en laissant un dépôt charbonneux; calciné, le résidu donne les réactions du bore. Devant les difficultés d'obtention d'un composé défini nous ne pouvons donner une composition exacte de ce produit dont nous poursuivons l'étude. Il s'agit d'un complexe boriqué de l'acide véatrallactique assez stable en milieu alcalin, sous l'action de la soude à chaud il y a formation d'acide vératrylpyruvique. Ce produit est dissocié en milieu fortement chlorhydrique avec libération de l'acide véatrallactique.

Pour accéder à l'acide véatrallactique, après action du borohydrure de potassium sur l'acide véatralpyruvique en milieu bicarbonaté et contact de 24 h, nous avons versé le mélange dans de l'acide chlorhydrique concentré, la liqueur est rapidement agitée avec de l'éther pour éliminer l'acide véatralpyruvique non transformé; dans ces conditions l'acide véatrallactique ne passe pas ou très peu dans l'éther et reste en phase aqueuse d'où il cristallise lentement. Au bout de 2 h on le recueille, le rendement est de 60 %.

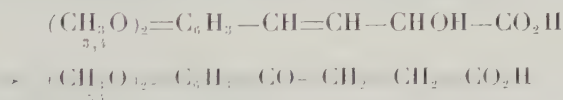
L'acide véatrallactique purifié soit dans l'eau, soit dans l'alcool dilué, cristallise avec 2 H₂O, F 61°; il s'altère rapidement en se résinifiant; il doit être conservé à l'abri de l'air et de la lumière.

c. Fraîchement préparé l'acide véatrallactique, soumis à l'action de la soude à 5 % à 100° pendant 1 h, subit une isomérisation, par migration protonique, en acide véatrylpyruvique



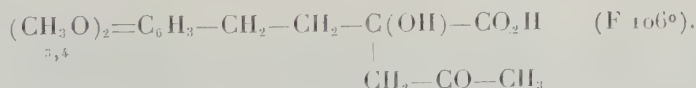
Le produit obtenu après acidification, purification par le benzène, est cristallisé dans l'eau; il retient 1 H₂O, F 93°. Rdt 80 %. Il donne en solution hydroalcoolique une coloration intense violet lilas avec le chlorure ferrique. Semicarbazone, F (déc.) 139°.

Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à concentration environ N à 100° pendant 2 h l'acide véatrallactique se transforme en acide véatrylpropionique



F 155° (alcool dilué). Rdt 60 à 65 %. Semicarbazone F 202°.

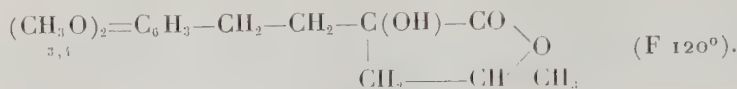
2. L'acide véatrylpyruvique se condense facilement avec l'acétone, nous avons opéré avantageusement en milieu alcoolique en présence de potasse et obtenu ainsi la précipitation du sel de potassium de l'acide α-alcool-γ-cétonique formé que nous avons isolé au bout de trois jours. Par dissolution aqueuse et acidification nous avons obtenu l'acide correspondant



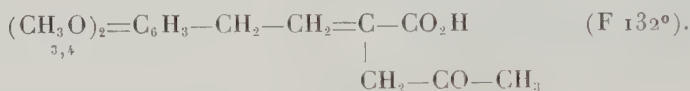
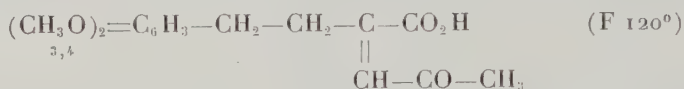
Comme tous les acides α-alcools-γ-cétoniques précédemment obtenus, ce composé est fragile en milieu alcalin avec régénération des constituants. Semicarbazone, F 187-188°.

L'hydrogénation par le borohydrure de potassium donne l'acide α.γ-alcool

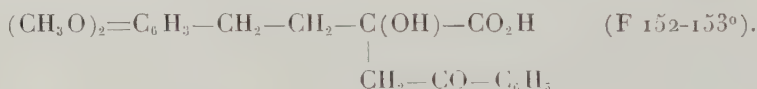
qui se lactonise rapidement



Sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100° durant 1 h, l'acide α -alcool- γ -cétonique donne un mélange de composés dans lequel nous avons identifié deux acides éthyléniques

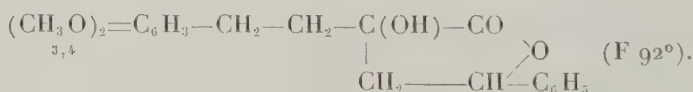


L'acide vératrylpyruvique se condense également facilement avec l'acétophénone en milieu alcoolique en présence de potasse, on obtient le sel de potassium de l'acide α -alcool- γ -cétonique



Semicarbazone F 198°.

L'hydrogénation par le borohydrure de potassium donne l'acide α . γ -alcool dont nous avons isolé la lactone



(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) W. HATHOUT, *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1956.

(²) P. CORDIER et J. BOUGAULT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2004.

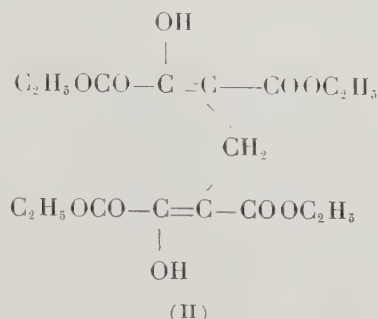
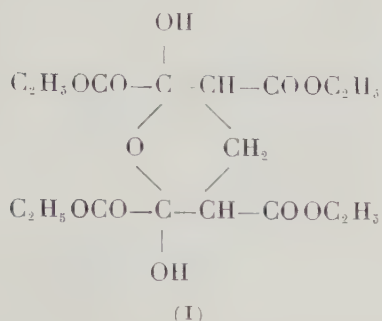
(³) *Thèse Doct. Pharm.*, Strasbourg, 1955.

(⁴) REIMER, E. TOBIN et M. SHAFFNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 211.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ester méthylène-bis-oxalacétique*. Note (*) de MM. HENRY GAULT et ELIAS ELKIK, présentée par M. Marcel Delépine.

E. E. Blaise et H. Gault (¹) ont, par condensation du formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % avec l'ester oxalacétique, en présence de pipéridine ou de diéthylamine comme catalyseurs, obtenu l'ester méthylène-bis-oxalacétique sous une forme hydratée (I) F 112° qui, par simple

chauffage à 100°, se déshydrate en une forme anhydre (II) F 81°. Ces auteurs ont attribué à ces deux esters les formules suivantes :



Au cours de recherches récentes sur l'orientation de la condensation du formaldéhyde avec l'ester oxalacétique en milieu acide tamponné, dans les conditions opératoires indiquées par l'un de nous ⁽²⁾, nous avons également obtenu, comme produit de condensation, l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique hydraté (I). Mais les résultats que nous a donnés l'examen approfondi de ses propriétés ne sont pas tous en accord avec ceux qu'avaient indiqués E. E. Blaise et H. Gault. Nous avons pu, en effet, isoler non pas deux, mais trois formes de l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique : la forme monohydratée (I) et deux formes anhydres isomériques dont nous avons cherché à établir la structure.

Voici les différents points de cette étude que nous désirons mettre en évidence.

L'ester méthylène-*bis*-oxalacétique monohydraté obtenu par l'une ou l'autre de ces deux techniques et recristallisé, soit dans l'alcool dilué, soit dans l'acide acétique dilué, a comme point de fusion instantané F 115-116°, mais il commence à fondre lentement, en se déshydratant, à partir de 100°.

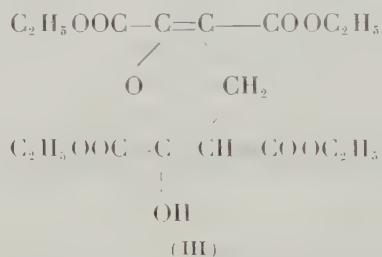
En solution hydroalcoolique, il ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique, ni à froid ni à chaud, c'est-à-dire qu'il n'existe pas, dans ces conditions, à l'état d'énol libre, ce qui est conforme à la structure cyclique admise (I).

Cependant, avec d'autres réactifs, le cycle de l'ester hydraté peut s'ouvrir avec apparition de certaines réactions caractéristiques des esters β-cétoniques, en particulier décoloration de l'eau de brome, formation d'une mono- et d'une di-phénylhydrazone et, par hydrolyse et décarboxylation, dégradation en acide dicétopimélique. D'autre part, si on le chauffe à sec, pendant quelques minutes, à 100°, il donne, après refroidissement, une coloration rouge avec le perchlorure de fer, cette

dernière réaction devant être attribuée à l'ester anhydre (II), produit de la déshydratation.

L'ester hydraté, chauffé à 105-110° à l'étuve, pendant 2 h, ou à 98-100° sous vide en présence d'anhydride phosphorique, perd une molécule d'eau en donnant un liquide visqueux blanc, légèrement teinté de jaune. Par recristallisation dans le mélange éther + éther de pétrole suivant la technique indiquée par H. Gault (³), on obtient des cristaux blancs d'aspect cubique, de point de fusion F 83° et, par évaporation de la solution éthérée, un liquide visqueux jaune pâle.

Le *produit cristallisé* ne donne pas en solution hydroalcoolique, à froid, de coloration avec le chlorure ferrique. A chaud, il donne une coloration rouge intense. Il décolore l'eau de brome et donne la même diphénylhydrazone que le produit hydraté. Par recristallisation dans l'acide acétique dilué, on obtient l'ester hydraté (F 116°). Ces propriétés sont en accord avec la formule (III) représentative d'un héli-acétal à cycle dihydropyrannique. Elle permet d'expliquer la facilité d'ouverture du cycle, par chauffage en solution alcoolique, avec passage à la forme (II) qui possède une fonction émol libre (coloration avec le chlorure ferrique).

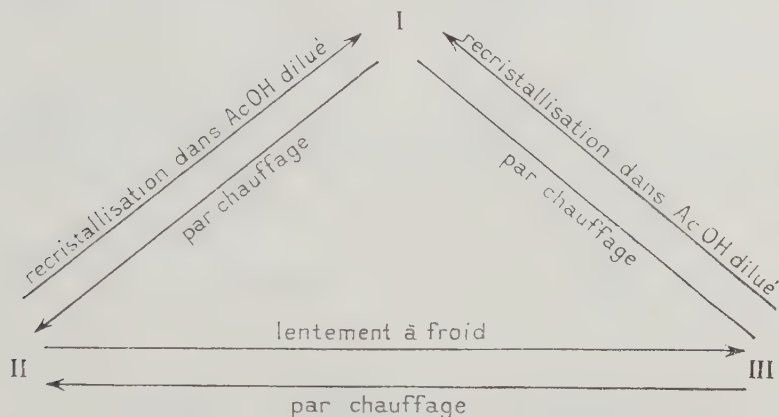


Le *liquide* obtenu par évaporation de la solution éthérée, donne, en solution alcoolique, une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer, même à froid. Placé pendant quelques jours dans un dessiccateur, il commence à cristalliser et, après deux semaines, il est entièrement pris en masse. En solution alcoolique, le solide obtenu ne donne plus de coloration avec le perchlorure de fer, à froid, mais seulement à chaud. Les cristaux essorés sur plaque poreuse, et lavés avec une goutte d'alcool à froid, ont un point de fusion F 81-83°.

Nous avons attribué au produit liquide la formule (II). Cette structure correspond à la forme *plus stable à chaud*, de l'ester méthylène-*bis*-oxalacétique, forme qui, à la température ordinaire s'isomérise lentement pour donner, par cyclisation, l'ester III, forme *plus stable à froid*.

Par recristallisation de l'ester II dans l'acide acétique dilué, on régénère l'ester hydraté I.

Ces passages d'une forme à l'autre peuvent être schématisés de la façon suivante :



(¹) Séance du 11 juin 1956.

(¹) *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 139.

(²) E. ELKIK, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1188.

(³) *Thèse de Doctorat*, 1906, p. 35-36.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formules développées du calophyllolide, de l'inophyllolide et de l'acide calophyllique; synthèse du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique*. Note de M^{me} JUDITH POLONSKY, présentée par M. Marcel Delépine.

Le calophyllolide, l'inophyllolide et l'acide calophyllique ont respectivement les formules brutes : $C_{26}H_{24}O_5$, $C_{25}H_{22}O_5$ et $C_{25}H_{24}O_6$ et les formules développées IV, V et VI. Ces formules sont confirmées par la *synthèse* du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique.

Les noix de *Calophyllum inophyllum* (famille de Clusiacées) fournissent une huile utilisée en médecine indigène pour soigner la lèpre (¹).

Trois substances cristallisées ont été isolées des noix de *Calophyllum inophyllum* provenant de Madagascar (²) : le *calophyllolide* (³), F 158-160°, $C_{25}H_{22}O_5 \pm CH_2$, lactone méthoxylée, l'*acide calophyllique* (³), F 210-215°, $C_{25}H_{24}O_6 \pm CH_2$, dépourvu de méthoxyle et l'*inophyllolide* (⁴), F 186-188°, $C_{25}H_{22}O_5$, lactone non méthoxylée. La saponification de l'inophyllolide conduit à l'acide calophyllique optiquement inactif que l'on peut relactoniser au moyen de l'anhydride acétique en inophyllolide (⁴).

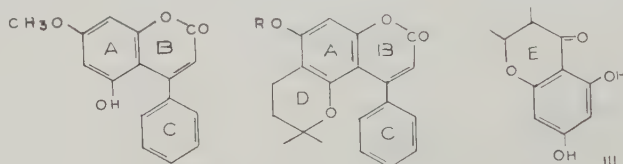
Dans la présente Note, qui fait suite aux communications (⁵), (⁶), (⁷), (⁸), nous présentons les formules complètes du calophyllolide (IV), de l'acide calophyllique (VI), de l'inophyllolide (V) et décrivons la *synthèse* de l'acide dihydro-calophyllique (IX) et du dihydro-inophyllolide (VIII).

Ce sont les résultats de la dégradation du calophyllolide d'une part, et la mise en évidence de sa relation structurale avec l'acide calophyllique et l'ino-phyllolide, d'autre part, qui nous ont permis d'élucider la structure de ces substances naturelles.

En effet, la dégradation alcaline du calophyllolide avait fourni l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acide propionique et la *phényl-4-hydroxy-5-méthoxy-7 coumarine* $C_{16}H_{12}O_4$ (I) (⁷). La dégradation acide du calophyllolide (IH + P) (⁸) nous avait permis d'isoler l'*acide tiglique* $CH_3-CH=C-COOH$, la *phényl-4*



(*diméthyl-2'.2' chromano*)-5.6 *hydroxy-7 coumarine*, $C_{20}H_{18}O_4$ (II a) et son éther méthylique $C_{21}H_{20}O_4$ (II b).



II. a) $R=H$; b) $R=CH_3$

Nous avons pu identifier une quatrième substance formée au cours de cette dégradation : la *diméthyl-2.3 dihydroxy-5.7 chromanone* (III), $F 135-140^\circ$, $C_{14}H_{12}O_4$, trouvé %, C 63,71 H 6,03; calculé %, C 63,45 H 5,81 (λ_{max} ultra-violet 290 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,25$). En effet, l'étude chimique de ce composé et de ses dérivés et l'examen de leurs spectres ultraviolets et infrarouges conduisent à la formule (III). Cette structure a été confirmée par *synthèse* (condensation du chlorure de l'acide tiglique avec la phloroglucine en présence de Cl_3Al). Le composé synthétique présente les mêmes propriétés que le composé (III) isolé par dégradation du calophyllolide. L'identité a été confirmée par la préparation du diacétate et de l'éther monométhylique (identité complète des spectres ultraviolet et infrarouge).

L'obtention du composé (III) d'une part et de la méthoxy, hydroxy, phényl coumarine (I) d'autre part, montre que le groupement dont dérive l'acide tiglique se trouve en ortho par rapport au méthoxyle du calophyllolide.

Le cycle (E) du composé (III) s'est sans doute formé par cyclisation par IH d'une chaîne $CH_3-CH=C-CO-$ avec un OH se trouvant en ortho. La

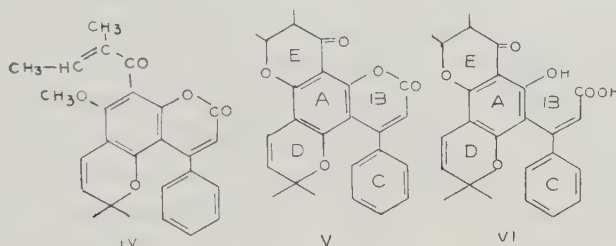


présence d'une telle chaîne explique la formation d'acétaldéhyde par ozonisation et elle a été démontrée par la détermination de C-alcoyle effectuée sur les dérivés hydrogénés du calophyllolide selon (⁹).

Quant au cycle (D) de la chromano, phényl, coumarine (II), il résulte de la réduction, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, d'un cycle de

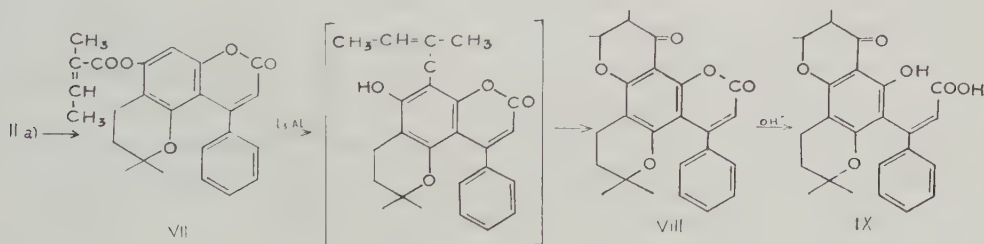
diméthyl-2,2 pyrane, cycle qui expliquerait la formation d'acétone par ozonisation. La stabilité du calophyllolide à la chaleur et en milieu acide exclut la présence dans sa molécule d'un reste γ , γ -diméthyl-allylique en ortho d'un OH.

Ces résultats conduisent, pour le calophyllolide, à la formule (IV).



Par ailleurs, nous avons pu rattacher le calophyllolide à l'acide calophyllique et à l'inophyllolide de la façon suivante : le calophyllolide fournit, par action de Cl_3Al dans le nitrobenzène, un acide exempt de méthoxy, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_6$, qui s'avère identique à l'acide calophyllique ⁽³⁾ (comparaison de point de fusion, spectres ultraviolet et infrarouge de l'acide et de son ester méthylique) que l'on peut relactoniser en inophyllolide ⁽⁴⁾. D'où la conclusion : le calophyllolide possède un atome de carbone de plus que l'acide calophyllique et l'inophyllolide; ce dernier possède, d'autre part, un cycle de plus que le calophyllolide (IV), cycle qui résulte de la cyclisation de la chaîne insaturée avec le OH formé par déméthylation au moyen de Cl_3Al ; l'inophyllolide et l'acide calophyllique possèdent ainsi une double liaison de moins que le calophyllolide, ce qui est en bon accord avec les résultats de microhydrogénation ⁽⁴⁾, ⁽⁶⁾.

Ces résultats conduisent, pour l'inophyllolide et l'acide calophyllique, aux formules (V) et (VI). La stabilité de l'hydroxy-acide (VI) est à attribuer à une chélation du OH avec le CO en β .



L'hydrogénation partielle de l'inophyllolide fournit le dihydro-inophyllolide (VIII), F 212-215°, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_5$, calculé %, C 74,24 H 5,98; trouvé %, C 73,94 H 6,10 (λ_{max} 228, 287 et 325 m μ ; $\log \varepsilon = 4,53$, 4,38 et 4,21); par saponification, il fournit l'acide dihydro-calophyllique (IX), F 217-220°, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_6$.

L'exactitude des formules (IV), (V) et (VI) pour le calophyllolide, l'inophyllolide et l'acide calophyllique a été confirmée par la *synthèse du dihydro-inophyllolide et de l'acide dihydro-calophyllique* : la chromano-coumarine (II_a) que nous avons synthétisée antérieurement ⁽⁸⁾ à partir du composé (I) (quatre étapes) est traitée par le chlorure de l'acide tiglique. On obtient ainsi l'ester (VII), F 153-155°, C₂₅H₂₄O₅, calculé %, C 74,24 H 5,98; trouvé %, C 74,15 H 5,98. L'action du Cl₃Al sur l'ester (VII) (réaction de Fries) conduit au composé (VIII), F 213-215°, C₂₅H₂₄O₅, calculé %, C 74,24 H 5,98; trouvé %, C 74,13 H 6,20. Par saponification on obtient l'acide (IX), F 217-220°, C₂₅H₂₀O₆, calculé %, C 71,07 H 6,20; trouvé %, C 70,82 H 5,87. *Les composés (VIII) et (IX) sont identiques respectivement au dihydro-inophyllolide et à l'acide dihydro-calophyllique*. L'identité des produits naturels et synthétiques ressort de la comparaison de leurs points de fusion et des *spectres ultraviolet et infrarouge qui sont rigoureusement identiques*.

Nous publierons ultérieurement la description détaillée de ces recherches.

⁽¹⁾ C. FLANDIN et A. BASSET, *Ann. Dermat. et Syphil.*, 6, 1946, p. 125.

⁽²⁾ Nous venons d'apprendre l'isolement, par C. MITRA (*J. Sc. Ind. Research*, 1955, p. 481), à partir de l'huile de *Calophyllum inophyllum* provenant des Indes, d'un acide C₁₇H₂₀O₃, appelé *acide inophyllique*.

⁽³⁾ A. ORMANCEY-POTIER, A. BUZAS et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, p. 577.

⁽⁴⁾ J. POLONSKY et R. TOUBIANA, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2877.

⁽⁵⁾ P. DIETRICH, E. LEDERER et J. POLONSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 546.

⁽⁶⁾ J. POLONSKY et E. LEDERER, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 924.

⁽⁷⁾ J. POLONSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 541.

⁽⁸⁾ J. POLONSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 914.

⁽⁹⁾ C. F. GARBER, H. SCHMID et P. KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1336; H. BICKEL, H. SCHMID et P. KARRER, *ibid.*, 38, 1955, p. 649.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation des anthracènes mésoaminés. Effet de substituants dans l'autoxydation des arylamino-9 anthracènes*. Note (*) de MM. JEAN RIGAUDY et GEORGES CAUQUIS, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'autoxydation de l'antranylamine est défavorisée par l'introduction d'un phényle sur l'azote et, à un degré moindre, par celle d'un phényle sur le carbone méso. De plus si le phényle à l'azote porte des substituants en para, ceux-ci ont un effet déterminant sur le phénomène.

Ainsi qu'il a été précédemment établi ⁽¹⁾, l'action de l'oxygène à température ordinaire sur les solutions d'antranylamines primaires, I, conduit à la formation d'hydroperoxydes d'antrimines, II; en outre, avec l'antranylamine elle-même (R = H), l'hydroperoxyde secondaire obtenu perd facilement une molécule d'eau en donnant l'antraquinone monoimine, III.

Nous nous sommes proposés de compléter ces recherches par l'étude des

anthranylamines secondaires du type IV, avec $R=H$ ou C_6H_5 , possédant divers substituants R' en para sur l'aryle.

Pour préparer ces arylamino-9 anthracènes, trois modes de condensation des anilines $R'-C_6H_4-NH_2$ ont été mis en œuvre suivant la nature des substituants R' : condensation sur l'anthrone ou la phénylanthrone selon R. Padova ⁽²⁾ pour $R'=H$, CH_3 et OCH_3 , condensation sur le dibromo-9.10 dihydro-9.10 anthracène selon de Barry Barnett et ses collaborateurs ⁽³⁾, pour $R'=H$, OCH_3 , NO_2 et CO_2CH_3 , ou condensation sur les anthranylamines primaires, I ($R=H$ ou C_6H_5), pour $R'=N(CH_3)_2$, selon le procédé utilisé par E. Knoevenagel ⁽⁴⁾ en série naphthalénique. Enfin un certain nombre de ces amines ont été acétylées par action du cétène sur leur solution benzénique.

Les composés suivants ont été préparés :

Arylamino-9 anthracènes IV.				Dérivés acétylés.	
R.	R'.	Formules.	F _{inst.}	Formules.	F _{inst.}
H	H	$C_{20}H_{15}N$	207-208° ^(a)		
	CH ₃	$C_{21}H_{17}N$	153° puis 163° ^(b)		
	OCH ₃	$C_{21}H_{17}ON$	163-164°	$C_{23}H_{19}O_2N$	255-256°
	$N(CH_3)_2$	$C_{22}H_{20}N_2$	179-180°	$C_{24}H_{22}ON_2$	277-278°
	NO ₂	$C_{20}H_{15}O_2N_2$	180-181° ^(c)		
	CO ₂ CH ₃	$C_{22}H_{17}O_2N$	188-189°		
C ₆ H ₅	H	$C_{26}H_{19}N$	225-226° ^(d)	$C_{28}H_{21}ON$	292-293°
	CH ₃	$C_{27}H_{21}N$	194-195°		
	OCH ₃	$C_{27}H_{21}ON$	173-174°	$C_{29}H_{23}O_2N$	279-280°
	$N(CH_3)_2$	$C_{28}H_{24}N_2$	184-185°	$C_{30}H_{26}ON_2$	250-251°

^(a) 198° d'après ⁽²⁾; ^(b) 162° d'après ⁽³⁾; ^(c) 180° d'après ⁽³⁾; ^(d) 224° d'après ⁽⁵⁾.

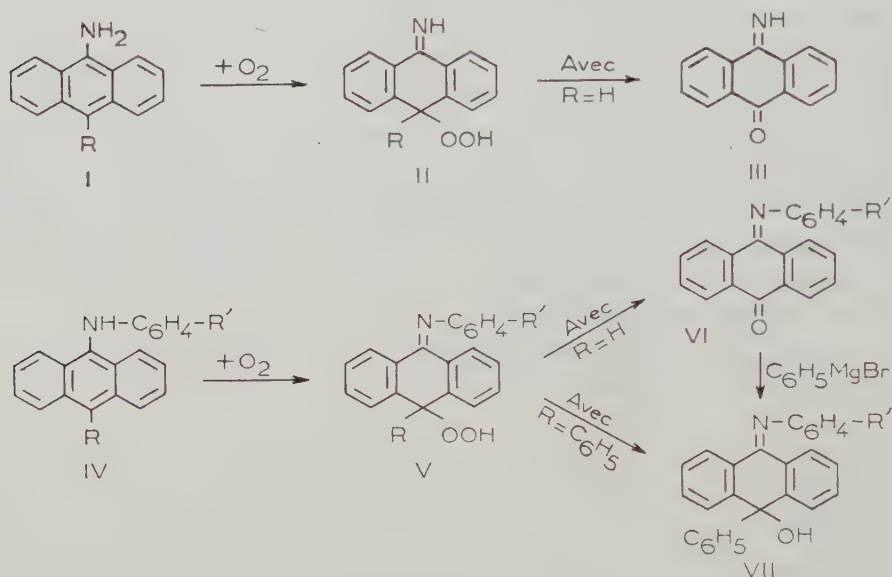
Si l'on compare ces anthranylamines secondaires aux anthranylamines primaires, on constate tout d'abord que l'introduction d'un phényle à l'azote s'accompagne d'une diminution considérable de l'autoxydabilité; c'est ainsi que le phénylamino-9 anthracène, IV ($R=R'=H$), ne s'autoxyde en phénylanthraquinone imine, VI ($R'=H$), de manière décelable qu'à l'état brut.

On retrouve également dans la série des anthranylamines secondaires l'effet défavorisant du phényle introduit sur le sommet méso opposé à la fonction amine; mais alors que cet effet se traduisait chez les anthranylamines primaires par une diminution de l'autoxydabilité, ici, c'est la disparition totale que l'on observe : le phénylamino-9 phényl-10 anthracène, IV ($R=C_6H_5$, $R'=H$), ne s'autoxyde pas dans nos conditions opératoires.

De plus nous avons constaté que l'introduction de substituants R' en para sur l'aryle exerce un effet déterminant sur la facilité d'autoxydation dans les deux séries envisagées.

Dans la série des anthranylamines, IV ($R=H$), la présence de groupements accepteurs d'électrons, $R'=CO_2CH_3$ ou NO_2 , inhibe toute autoxydation

tandis que celle de groupements donneurs l'accélère. Si cette accélération reste très faible avec $R' = \text{CH}_3$, elle est beaucoup plus nette avec $R' = \text{OCH}_3$ ou $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. L'obtention à l'état pur de l'amine *p*-diméthylaminée devient



même délicate. Par analogie avec le comportement des amines primaires, on peut penser qu'il se forme transitoirement des hydroperoxydes secondaires, $\text{V}(\text{R} = \text{H})$. En fait, nous n'avons obtenu que leurs produits de déshydratation, les quinones imines VI : ($\text{R}' = \text{CH}_3$), $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{ON}$, $F_{\text{inst}} 164-165^\circ$ [165° d'après (⁶)]; ($\text{R}' = \text{OCH}_3$), $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}$, $F_{\text{inst}} 144-145^\circ$; [$\text{R}' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$], $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{ON}_2$, $F_{\text{inst}} 137-138^\circ$ [138° d'après (⁷)], 238° d'après (⁸)].

De même dans la série des phénylanthranylamines, $\text{IV}(\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5)$, l'autoxydabilité est rétablie par les groupes R' donneurs d'électrons; elle reste cependant plus faible que dans la série des anthranylamines. L'influence du méthyle est trop légère pour que l'on puisse isoler des produits d'oxydation définis. Par contre, l'amine *p*-méthoxylée fournit avec un bon rendement un hydroperoxyde, $\text{V}(\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{OCH}_3)$, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, déc. inst. $198-200^\circ$, qui du fait de sa fonction peroxydique tertiaire est assez stable pour être isolé et analysé. La présence du groupement tertiaire $\text{R}' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ tout en accélérant l'autoxydation complique singulièrement le phénomène; on isole avec difficulté à partir de l'amine correspondante un composé peroxydique instable (déc. inst. $200-205^\circ$) qui ne nous a fourni jusqu'à présent que des résultats analytiques approchés.

Par réduction au sulfite l'hydroperoxyde $\text{V}(\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{OCH}_3)$ conduit au carbinol VII ($\text{R}' = \text{OCH}_3$), $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, $F_{\text{inst}} 183-184^\circ$, que l'on obtient également par phénylation de la quinone imine VI ($\text{R}' = \text{OCH}_3$),

résultant de l'autoxydation de l'anthranylamine secondaire IV ($R = H$, $R' = OCH_3$). Ce passage d'une série à l'autre constitue un moyen de démontrer la structure de l'hydroperoxyde. Nous n'avons pas manqué de l'utiliser en série diméthylaminée où nous avons vérifié que la réduction du produit peroxydique obtenu fournit le même carbinol, VII [$R' = N(CH_3)_2$], $C_{28}H_{24}ON_2$, $F_{inst} 202-203^\circ$, que la phénylation de la quinone imine VI [$R' = N(CH_3)_2$]. De plus, le produit peroxydique s'hydrolyse en milieu acide en donnant l'hydroperoxyde de phénylhydroxyanthrone. L'ensemble de ces réactions laisse supposer qu'il s'agit bien de l'hydroperoxyde V [$R = C_6H_5$, $R' = N(CH_3)_2$], $C_{28}H_{24}O_2N_2$.

Cette influence des substituants R' , favorisant s'ils sont donneurs d'électrons, inhibitrice s'ils sont accepteurs, n'est pas sans analogie avec les observations faites précédemment chez des composés aminés d'un genre tout différent, les indoles disubstitués-2.3 (*).

Ainsi qu'on l'a déjà remarqué, une influence analogue se manifeste dans la dissociation des tétraarylhydrazines en diarylazotes. On peut penser que la première étape de l'autoxydation des anthranylamines est une coupure homolytique de la liaison N-H aboutissant également à un radical à l'azote. Dans les deux cas, l'effet des substituants serait de stabiliser plus ou moins le radical, provoquant ainsi sa formation plus ou moins facile.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) J. RIGAUDY et G. IZORET, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 824.

(²) *Ann. Chim.*, 19, 1910, p. 418.

(³) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 44, 1925, p. 217; voir aussi : *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 901.

(⁴) *J. prakt. Chem.*, [2], 89, 1914, p. 1.

(⁵) P. L. JULIAN, W. COLE et R. SCHROEDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2368.

(⁶) H. LIEBERMANN, *Ann.*, 313, 1934, p. 173.

(⁷) F. KAUFER et W. SUCHANNEK, *Ber.*, 40, 1907, p. 525.

(⁸) E. BERGMANN et J. HERVEY, *Ber.*, 62, 1929, p. 911.

(⁹) B. WITKOP et J. B. PATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3855; R. J. S. BEER, T. BROADHURST et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4946; voir aussi K. H. PAUSACKER, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3478.

MINÉRALOGIE. — Synthèse de la berthiérine zincifère.

Note de M. JACQUES ESQUEVIN, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La synthèse d'une montmorillonite zincifère a pu être réalisée en faisant tomber lentement, dans un ballon contenant une solution saline de chlorure de sodium maintenue à l'ébullition et à pH 9, des solutions diluées de silicate et d'aluminate de soude d'une part, d'acétate de zinc et de chlorure de magnésium d'autre part (*). Toutefois la montmorillonite ainsi formée

était plutôt du type stévensite car le remplacement des atomes de silicium par des atomes d'aluminium était assez faible. La sauconite naturelle, au contraire, est du type saponite, le remplacement des silicium par des aluminium pouvant aller jusqu'au quart des silicium, d'après J. S. Ross (²).

Dans le but d'augmenter la proportion d'alumine dans la montmorillonite de synthèse et de préciser les conditions de fixation de l'alumine, une série d'essais a été effectuée en faisant varier simultanément le pH du milieu de synthèse et le rapport Al/Si de la solution d'anions qui s'écoule dans le ballon. Dans tous ces essais le rapport Zn/Mg a été maintenu égal à 3 et le rapport cations/Si égal à 4.

Dans ces conditions, entre pH 6,5 et pH 10, il peut se former deux produits phylliteux différents, soit seuls, soit en mélange. Lorsque le rapport Al/Si de la solution nourricière d'anions est faible, c'est la montmorillonite qui se forme dans toute la gamme de pH envisagée. Lorsque la proportion d'alumine dans la solution d'anions croît, une phyllite à 7 Å apparaît d'abord en mélange avec la montmorillonite, puis seule quand la proportion d'alumine est plus forte.

Mais la formation de cette phyllite à 7 Å que nous identifierons à une berthiérine n'est pas subordonnée seulement à la proportion d'alumine fournie au milieu de synthèse mais aussi au pH de ce milieu. A pH 9, la berthiérine n'a jamais été obtenue pure. Si elle commence à apparaître dès que le rapport Al/Si des solutions est égal à 1, elle ne constitue encore que 50 % du mélange avec la montmorillonite lorsque ce rapport est égal à 2,5. Au contraire à pH 7 la berthiérine se forme seule dès que le rapport Al/Si est égal à 1 et pour des valeurs plus grandes de ce rapport. Pour les valeurs inférieures à 1, la phyllite à 7 Å apparaît encore mais mélangée à des proportions de montmorillonite d'autant plus grandes que la quantité d'alumine apportée est plus faible. A la limite, lorsque l'apport d'alumine est nul, il est vraisemblable que l'on a affaire à une antigorite.

Enfin il faut signaler que dans la zone où l'on obtient le mélange de montmorillonite et de berthiérine la formation de la berthiérine est plus importante durant les premiers jours. C'est ainsi que dans les essais qui donneront finalement un mélange de 70 à 80 % de berthiérine avec 20 à 30 % de montmorillonite, il y aura durant les quatre ou cinq premiers jours uniquement formation de berthiérine; tandis que dans les essais qui donnent durant les premiers jours 20 à 30 % de berthiérine contre 70 à 80 % de montmorillonite, il se formera par la suite uniquement de la montmorillonite. Il semble que la formation de la montmorillonite mette un certain temps à s'amorcer.

Deux des berthiérines obtenues pures sans mélange avec de la montmorillonite ont été étudiées. Elles donnent un diagramme de rayons X

normal pour une berthiérine avec une raie 020 assez peu intense. Après chauffage du minéral à 300° le diagramme n'est pas modifié. A 450° le minéral est détruit.

Les courbes de perte de poids confirment l'identification à des berthiérines. Le départ d'eau hygroscopique est faible, de 3,5 %. La destruction de la couche octaédrique commence à 250° et se poursuit jusqu'à 600° avec une perte de poids de 10 %.

Enfin les analyses chimiques des minéraux calcinés permettent de calculer les formules structurales suivantes :



pour la berthiérine formée à pH 7 avec une solution d'anions caractérisée par le rapport $\text{Al/Si} = 5/4$;



pour la berthiérine formée à pH 8 avec le rapport $\text{Al/Si} = 3/2$.

Les couches tétraédriques de ces deux berthiérines sont identiques avec un déficit de charge de l'ordre de 60. Ce déficit est compensé par un excès de charge du même ordre en couche octaédrique, mais la composition de couche n'est pas la même dans les deux cas. En effet, la teneur en alumine est plus grande à pH 7 qu'à pH 8, tandis que la quantité de magnésium fixée qui est pratiquement nulle à pH 7 s'élève à 1,01 ion à pH 8. Nous retrouvons ainsi un fait déjà signalé lors de la synthèse des phyllites ferrifères où l'abaissement du pH réduisait la quantité de magnésium entrant dans la composition du minéral ⁽³⁾.

Il a donc été possible de préparer avec le zinc une phyllite à 7 Å du type berthiérine dans une gamme de pH assez large et avec la technique qui jusqu'à présent ne nous avait permis d'obtenir que des phyllites à 10 Å. Ce résultat est intéressant car on estimait que pour effectuer la synthèse d'une phyllite à 7 Å il était nécessaire d'avoir dans le milieu de synthèse un excès de cations et un pH relativement bas. Il faut toutefois remarquer que dans ce cas il n'y avait que deux constituants et la présence d'aluminate change complètement les données du problème.

Enfin il convient de rappeler qu'aucune phyllite zincifère naturelle à 7 Å n'a encore été décrite. La sauconite, montmorillonite du type saponite, est la seule argile contenant du zinc qui soit actuellement connue. Mais étant données les conditions dans lesquelles la berthiérine a été obtenue, il est vraisemblable qu'elle pourra être identifiée dans les zones alumineuses des gîtes zincifères.

⁽¹⁾ J. ESQUEVIN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1485.

⁽²⁾ *Amer. Min.*, 31, 1946, p. 411.

⁽³⁾ S. CAILLÈRE, S. HENIN et J. ESQUEVIN, *B. Soc. Fr. Min. Crist.*, 78, 1955, p. 227.

GÉOLOGIE. — *Structure de la région des Palanges (Aveyron) et du bord septentrional du Rouergue cristallin. Rapports de la tectonique et de la migmatisation.*
 Note de M. **PIERRE COLLOMB**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le massif de roches intrusives acides dont dérivent les orthogneiss des Palanges est prolongé vers l'Est par un sill de même nature. Les déformations de ce sill et de la série cristallophyllienne encaissante dessinent un *synclinatorium de Laissac*, bordant au Nord l'anticlinal du Rouergue. Le massif d'orthogneiss, noyau rigide local, a provoqué des fractures cicatrisées par une *migmatisation concomitante*.

La série métamorphique des Palanges. — La région des Palanges forme, à l'Est de Rodez et au Nord du massif du Lévezou, le rebord du Rouergue cristallin, dominant les causses du Détroit de Rodez. Vers le Sud (voir carte, fig. 1), s'étendent des migmatites à faciès « embréchite », plus ou moins œillées, en continuité avec celles du massif de Rodez. La série des ectinites qui affleure au Nord est marquée par la présence du massif d'*orthogneiss des Palanges*. Cette roche de couleur rose, compacte et finement œillée, a été décrite par M. Roques ⁽¹⁾, sous le nom de « leptynite de la Forêt de Palanges », comme dérivant du métamorphisme d'un microgranite; cette interprétation paraît pouvoir s'appliquer à la plus grande partie du massif, surtout vers sa périphérie; toutefois des zones importantes, en particulier celle de Reilhac (2 km à l'Ouest de la Bouldoire), sont constituées par une roche granoblastique peu orientée, à grain moyen, qui ne mérite plus le nom de leptynite : elle contient de la hornblende et un peu d'allanite associées à la biotite, et dérive vraisemblablement d'un granite. Le passage entre ces deux faciès de l'orthogneiss paraît se faire en continuité.

Au Sud et à l'Ouest de ce petit massif, les ectinites normales sont constituées par des *gneiss fins* ⁽²⁾ à quartz, oligoclase, muscovite et biotite, dans lesquels sont interstratifiées des lentilles de *micaschistes* francs à deux micas et d'*amphibolite*. On y rencontre encore, au Sud de Laissac, trois bandes à peu près parallèles d'une roche en tout point semblable aux orthogneiss décrits ci-dessus et pour laquelle nous admettons donc la même origine.

Le synclinatorium de Laissac. — La bonne concordance de ces bandes avec la stratification indiquée par les micaschistes et les amphibolites conduit à considérer qu'elles représentent un sill, actuellement plissé et écaillé (voir coupe fig. 2). La position anticlinale de la bande médiane est indiquée par son ennoyage, dû à un abaissement d'axe vers l'Ouest, le long de la rive gauche du ruisseau de Laissac. La pincée synclinale des gneiss fins au Sud de cette bande se poursuit vers l'Ouest, entre les migmatites et le massif d'orthogneiss, par le *synclinal du Laval*, souligné par un effon-

drement d'âge tertiaire. La bande méridionale se trouve adossée aux migmatites, toujours en concordance.

L'ensemble plissé que nous venons de définir est donc en position synclinale par rapport aux migmatites du massif de Rodez. La schistosité qui

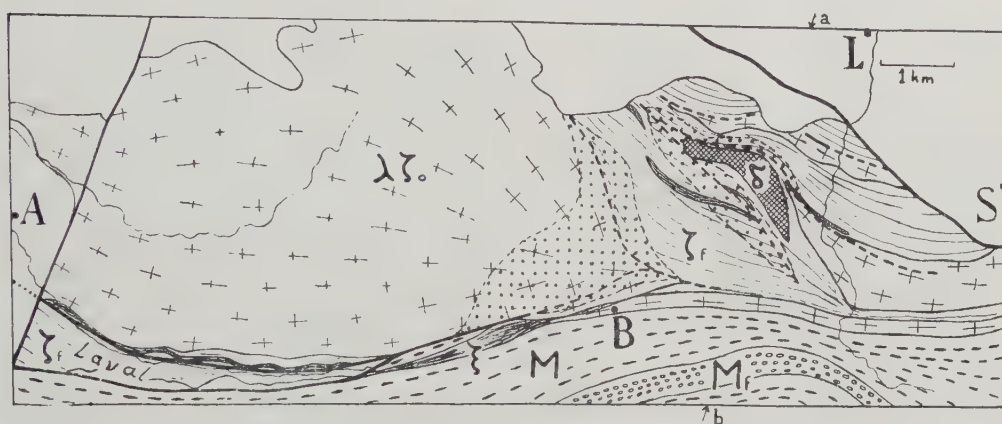


Fig. 1. — Carte géologique schématique des Palanges.

A, Agen d'Aveyron; B, la Bouldoire; L, Laissac; S, Séverac l'Église.

En blanc : terrains non métamorphiques.

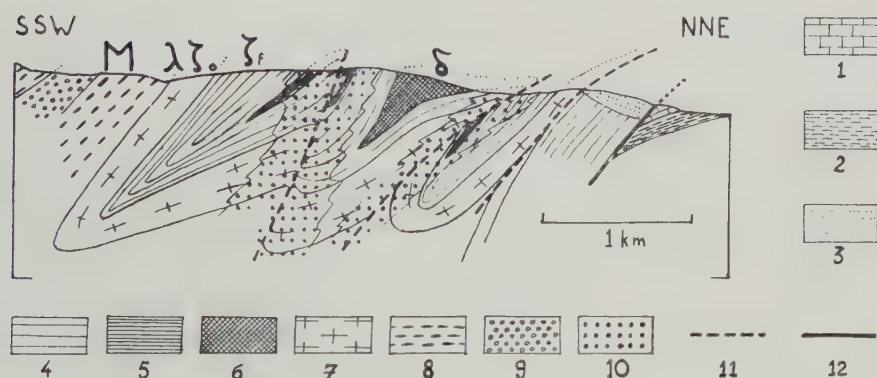


Fig. 2. — Coupe interprétative suivant *ab*.

1, calcaires bajociens; 2, marnes du Lias; 3, Stéphano-autunien.

Fig. 1 et 2. — 4, gneiss fins, ζ_f ; 5, micaschistes, ζ ; 6, amphibolites, δ ; 7, orthogneiss, $\lambda\zeta_0$;

8 (M) et 9 (M_f), embréchites; 10, zones d'imprégnation liées aux fractures anciennes;

11, fractures anciennes; 12, failles récentes.

affecte la totalité des formations, migmatites comprises, a pratiquement toujours son pendage dans le secteur Sud-Sud-Est-Sud-Ouest; il est logique de penser que ceci nous indique l'orientation des plans axiaux des plis; ces plis sont donc déversés en moyenne vers le Nord-Nord-Est.

Cette aire synclinale est actuellement tranchée au Nord par la faille bordière des Palanges, mais il est vraisemblable qu'elle devait s'étendre sous le Déroit de Rodez. Je propose de la désigner sous le nom de synclinorium de Laissac.

Le massif d'orthogneiss de la forêt des Palanges s'est comporté comme un noyau rigide qui n'a pu être plissé, et reste maintenant en position anticlinale dans le synclinorium; les plis ont tendance à le contourner. Le flanc Nord du synclinal du Laval montre que sa couverture est constituée par les ectinites, à peu près concordantes avec la surface de contact. Au Nord de la Bouldoire, les gneiss fins au contact de l'orthogneiss sont envahis de microcline à croissance poecilitique et prennent l'aspect de migmatites; l'étude microscopique montre que cette imprégnation est postérieure à un écrasement de la roche et que les micas et le quartz ont recristallisé; l'orthogneiss voisin a lui-même subi une transformation analogue. Il semble que la migmatisation ait progressé localement vers le haut de la série à la faveur d'une zone broyée produite au cours du plissement en raison des propriétés mécaniques différentes de l'orthogneiss et de sa couverture. Vers le Nord-Est on retrouve une double zone de migmatites analogues, dont la branche Nord paraît correspondre à un écaillage de la charnière anticlinale du sill.

Conclusions. — La région des Palanges nous apparaît donc comme affectée de plis serrés déversés vers le Nord-Nord-Est. Les processus de migmatisation étaient actifs en profondeur au moment de la déformation, provoquant l'imprégnation et la cicatrisation de zones broyées dans les couches plus superficielles. Ce plissement appartient donc à la *phase ruthène* ⁽²⁾, et sa direction moyenne concorde avec celle (N 75° W) de la linéation développée au cours de cette phase, que j'ai définie en 1954.

Cette région appartient au flanc Sud du synclinorium de Laissac, dont on peut encore trouver le prolongement dans la gorge de l'Aveyron, entre Moyrazès et Belcastel. Ce synclinorium, actuellement effondré sous le Déroit de Rodez, bordait au Nord l'aire anticlinale du Rouergue.

Les fractures récentes ont suivi de très près les directions tectoniques anciennes, accentuant les traits architecturaux du pays. La lèvre Sud de ces failles est presque toujours chevauchante ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Mém. Expl. Carte géol. France*, 1941.

⁽²⁾ Voir P. COLLOMB, *Bull. Soc. géol. France*, (6), 4, 1954, p. 715-728.

⁽³⁾ Phénomène déjà noté par Y. BOISSE DE BLACK, *Bull. Serv. Carte géol. France*, 36, n° 188, 1933.

GÉOLOGIE. — *Sur le rôle des concrétions pédogénétiques dans la genèse de certaines roches sédimentaires et métamorphiques. Nouvelles données pour l'extension de la théorie bio-rhexistasique.* Note (*) de M. **HENRI ERHART**, présentée par M. René Perrin.

J'ai montré dans des travaux antérieurs que dans des régions climatiques du globe qui sont caractérisées par une saison sèche très prononcée, et où une végétation forestière ou arbustive pousse sur des sols qui comportent une nappe phréatique pas trop éloignée de la surface, l'activité des végétaux, agissant comme des pompes aspirantes, conduit à la formation de nodules et de poupées auxquels j'ai donné le nom de concrétions pédogénétiques (¹). Ces concrétions peuvent être de nature très diverse. Suivant la nature des substances qui se trouvent dissoutes dans l'eau, elles sont calcaires, calcaro-magnésiennes, calcarosiliceuses ou même purement siliceuses, ferrugineuses, alumineuses ou manganiques. Leur taille est extrêmement variable, elle dépend de la nature et de l'ancienneté de la végétation, ainsi que de la richesse de la nappe phréatique en substances chimiques dissoutes dans l'eau, ou se trouvant à l'état de micelles colloïdales. S'il existe exceptionnellement des concrétions qui peuvent atteindre 50 cm de diamètre ou plus, les tailles les plus généralement observées varient entre celle d'une tête humaine, d'un poing, d'un œuf de poule ou de pigeon, d'une noisette ou d'un grain de pois. Leur forme extérieure est généralement cylindrique pour les petites concrétions; elle devient irrégulière et d'aspect bizarre dans les grandes.

Il importe d'attirer l'attention sur le fait que nous trouvons actuellement ce genre de concrétions surtout dans les plaines des bassins fermés, privés d'écoulement vers la mer (par exemple le bassin du Tchad). Dans de telles conditions, les substances dissoutes au cours des processus de la pédogenèse qui se déroulent dans le bassin d'alimentation, se concentrent nécessairement dans les alluvions des plaines et peuvent se fixer à la base des racines absorbantes des végétaux. Mais la genèse de concrétions peut également être observée dans les formations d'estuaire ou dans certaines plaines littorales, où l'évacuation des eaux fluviales est retardée pour une cause ou une autre.

La production de concrétions pédogénétiques est, à n'en pas douter, un phénomène qui a dû se dérouler avec une ampleur considérable au cours des différentes périodes géologiques, et dans certaines régions du globe qui présentaient alors des conditions climatiques et phytogéographiques analogues à celles dans lesquelles nous voyons ces concrétions se former actuellement. Il est donc nécessaire de se préoccuper du rôle que

ces matériaux ont pu jouer dans la genèse des roches sédimentaires et métamorphiques. Ce rôle ne devient bien compréhensible qu'en s'inspirant des conceptions que j'ai développées dans ma théorie de la bio-rhexistasie, exposée dans ma dernière Note ⁽²⁾, ainsi que dans un Ouvrage qui lui a fait suite ⁽³⁾. La présente Communication constitue donc un nouveau complément à cette théorie, susceptible d'éclairer la genèse et les particularités de beaucoup de sédiments à nodules.

En effet, après le phénomène de la rhexistasie qui comporte la disparition de la végétation et l'érosion des sols, les concrétions pédogénétiques arriveront, tôt ou tard, à la mer et s'incorporeront dans les sédiments, sous forme de nodules ayant plus ou moins perdu leur forme initiale au cours du transport. Déjà au moment de la constitution du sédiment, elles peuvent se mélanger à d'autres nodules qui ont une origine très différente, tels que fragments roulés de roches ordinaires ou fossiles épigénisés. Au cours des temps qui s'écouleront après le dépôt du sédiment, de nouveaux matériaux noduleux peuvent naître par diagenèse ou par processus métamorphique. Il importe essentiellement de ne pas confondre ces différents types de nodules avec les concrétions d'origine pédogénétique dont nous parlons, car seules les dernières pourront se prêter à une évocation des conditions paléoclimatiques et paléobiologiques qui ont régné sur les continents à une époque donnée.

Parmi les matériaux sédimentaires pour lesquels une étude discriminatoire de l'origine des nodules sera particulièrement instructive, on peut citer les nodules calcaires et siliceux de tout âge, les septaria, les nodules phosphatés ou charbonneux, les nodules des formations houillères et en particulier les clayats si caractéristiques des murs des veines de houille, etc. Dans les terrains métamorphiques, les silixites, lydiennes, schistes et cipolins à nodules calcaires et calcaromagnésiens devront être examinés avec attention, car il ne paraît plus douteux aujourd'hui que les concrétions pédogénétiques ont déjà joué un rôle important lors de la constitution des sédiments très anciens.

Je rappelle à ce sujet que la théorie bio-rhexistatique avait conclu à l'existence indispensable d'une flore évoluée remontant jusqu'aux temps précambriens. En effet, sans une telle végétation il s'avère impossible d'expliquer les formations de bauxite, de minerais de fer, ainsi que les dépôts charbonneux qu'on connaît dans ces terrains. Or, ainsi que je l'ai signalé récemment ⁽⁴⁾, les dernières découvertes paléontologiques et palynologiques ont confirmé entièrement cette façon de voir, en apportant la preuve de l'existence de Lycopodiales jusqu'au Cambrien inférieur, et de Bryophytes jusqu'au Précambrien. Il n'y a aucune objection qui puisse s'opposer à considérer qu'une végétation de cryptogames vasculaires aussi évolués que les Lycopodiales ait pu engendrer des concrétions pédo-

génétiques, lorsqu'elle se trouvait dans les plaines humides et sous un climat aérien suffisamment sec pour provoquer un mouvement ascendant des solutions du sol. En fait, on trouve dans beaucoup de terrains anciens, s'étageant entre le Dévonien et le Précambrien, des nodules dont l'origine pédogénétique paraît la seule plausible.

Ainsi, dans tous les terrains où les fossiles végétaux sont absents ou ont été détruits par métamorphisme, les concrétions pédogénétiques apportent une nouvelle preuve de l'activité végétale continentale au cours du passé géologique. Cette preuve s'ajoute à celle déjà invoquée que représentent certains gisements de fer et de bauxites. Alors que ces derniers témoignent d'une rhexistasie qui a suivi une longue période de biostasie tropicale humide, les concrétions pédogénétiques représentent, par contre, les preuves d'une rhexistasie ayant succédé à une biostasie caractérisée par un climat à saisons alternantes. Les uns et les autres de ces témoins minéraux, nous autorisent aujourd'hui à étendre l'application de la théorie bio-rhexistasique jusqu'au Précambrien, en parfait accord avec les dernières découvertes paléontologiques et palynologiques.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(¹) H. ERHART, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 455.

(²) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1218.

(³) *La Genèse des Sols en tant que Phénomène Géologique*, Masson et C^{ie}, Paris, 1956.

(⁴) *Soc. Géol. de France*, 14 mai 1956.

PÉDOLOGIE. — *Anomalies d'adsorption de cations organiques polyvalents par les minéraux argileux*. Note de MM. **ROBERT MOREL** et **STÉPHANE HENIN**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude de l'adsorption par différentes argiles de divers cations tels que NH_4^+ , $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a permis à l'un de nous de montrer que ces ions, pour une concentration suffisante, étaient susceptibles d'être fixés en quantités équivalentes à la capacité d'échange de bases; il n'y a donc pas de phénomène d'empêchement stérique. Par ailleurs, un cation trivalent comme l'ion cobaltihexamine sature trois charges négatives malgré l'espacement variable de celles-ci sur le minéral argileux.

Pour étendre ce résultat, nous avons utilisé des cations organiques de dimensions de plus en plus grandes : l'hexaméthylènediamine, la dodécyl-propylènediamine et une polyvinylamine; nous avons tenu compte, pour exprimer le phénomène d'échange, du nombre d'équivalents NH_2 apportés dans la solution par chacun des corps étudiés. Le matériel adsorbant était constitué par diverses argiles : une kaolinite, une montmorillonite, une

sépiolite, ainsi qu'une argile extraite d'un sol de limon, constitué d'un mélange interstratifié d'illite et de vermiculite.

Avec l'argile de sol, l'hexaméthylènediamine donne lieu à un échange normal, la quantité de calcium désorbé étant sensiblement équivalente à la quantité d'amine fixée. Par contre, le caractère de l'échange est très différent avec la dodécylpropylènediamine : appliqué en quantité un peu supérieure à la capacité d'échange de cations, environ 60 % du corps est retenu, mais une quantité de calcium nettement inférieure se trouve désorbée. Si l'on double la quantité d'amine au contact avec l'argile, on augmente notablement la quantité fixée qui passe de 48 à 63 méquiv pour 100 g. Par contre, la quantité de calcium désorbée reste la même, un peu inférieure à la quantité de cet élément retenu par l'argile. Même en tenant compte d'une petite quantité d'ions H^+ passant en solution après contact avec l'amine, la quantité d'éléments adsorbés excède de 23 méquiv la quantité désorbée. Toutefois, les particules d'argile ne se chargent pas, car une quantité très sensiblement équivalente d'ions Cl est soustraite de la phase liquide. Il en résulte que le corps organique est fixé seulement par une partie de ses fonctions basiques, les autres restant liées à l'anion qui accompagnait le cation en solution; une autre possibilité est que la substance organique soit partiellement fixée à l'état moléculaire.

Ce phénomène est encore plus marqué avec la polyvinylamine puisque sur 155 méquiv mis en contact avec l'argile, 142 sont retenus, la capacité d'échange du minéral étant de l'ordre de 40 méquiv. Ici encore, la quantité de calcium désorbée est nettement inférieure à la quantité de calcium échangeable.

Des résultats du même ordre ont été obtenus avec la kaolinite, la montmorillonite et la sépiolite; toutefois, avec ces argiles, la quantité de calcium désorbée est de l'ordre de la capacité d'échange de bases.

Dans le cas de la montmorillonite, il a été possible de mesurer l'équidistance séparant les feuillets du minéral. Avec l'argile calcique, l'équidistance déterminée sur le minéral séché à l'air à 105° C est de 15,4 Å; elle est également de 15,4 Å pour l'argile ayant fixé la polyvinylamine, ce qui montre que les longues chaînes constituant ce corps sont étalées entre les feuillets du minéral. Par contre, en chauffant à des températures croissantes ces argiles traitées, l'équidistance du produit calcique est inférieure à celle du minéral ayant adsorbé l'amine, ce qui montre que la substance organique logée entre les feuillets s'oppose au rapprochement de ceux-ci; il a fallu porter les argiles traitées à une température de l'ordre de 600 à 700° C pour retrouver dans les deux cas la même équidistance de 9,4 Å; la couleur de l'argile ayant fixé l'amine montre d'ailleurs que le corps organique est complètement détruit à cette température.

Ainsi, il apparaît que pour les minéraux étudiés, l'échange reste toujours possible quelle que soit la taille du cation utilisé. De plus, pour les cations de très grandes dimensions, il se produit une fixation excédentaire de ceux-ci, les charges fixées en sus de la capacité d'échange du minéral étant saturées par des anions prélevés dans la solution. Ces faits confirment les résultats obtenus par S. B. J. Hendricks ⁽²⁾, J. W. Jordan ⁽³⁾, W. F. Bradley et R. E. Grim ⁽⁴⁾, R. E. Grim, W. H. Allaway et F. L. Cuthbert ⁽⁵⁾ et les généralisent au cas des molécules à longues chaînes.

(¹) R. MOREL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1846.

(²) *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 65-81.

(³) *J. Phys. and Colloid. Chem.*, 53, 1949, p. 294-306.

(⁴) *J. Phys. Chem.*, 52, 1947, p. 1404-1413.

(⁵) *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30, 1947, p. 137-142.

Océanographie. — *Le socle sous-marin de la Corse occidentale.*

Note de M. JACQUES BURCART, présentée par M. Louis Fage.

Trois missions de l'Aviso *Ingénieur Élie Monnier* et du bâtiment de recherches scientifiques *Calypso* (1955-1956), ainsi que les plus récentes cartes marines, nous ont permis d'avoir une idée de l'allure du socle sous-marin de la Corse.

L'ensemble continental corso-sarde se rattache à la Ligurie par une zone, actuellement submergée, séparée du rebord alpin par une profonde vallée dont les deux ravins de tête aboutissent à Gênes. Ce pays très accidenté (une pyramide à mi-chemin entre le Cap Corse et l'Italie culmine à — 125 m) est formé de calcaires à Bryozoaires miopliocènes; son rebord occidental est découpé par de profondes vallées. Au contraire, à l'Est, il se rattache au glacis toscan, pente douce qui porte les îles de la Gorgona et de Capraia. A partir de l'île d'Elbe, une dépression à allure synclinale : le Canal de Corse, aboutissant à la mer Tyrrhénienne, le sépare du socle continental italien. La pente du côté de la Corse est très douce, recouverte d'un manteau de vase qui masque tout le relief.

Tout au contraire, la pente du socle continental à l'Ouest de la Corse est très accidentée. Des systèmes de vallées avec nombreux affluents correspondent à toutes les baies : Saint-Florent, Ile Rousse (Regino), Calvi, Sagone, Ajaccio, etc. Nous avons pu les lever en détail et, en outre, exécuter deux coupes continues avec le sondeur E. D. O. de la *Calypso*, de Nice à Ajaccio (*fig. 1*) et de Villefranche à Calvi (*fig. 2*). Chaque promontoire ou cap terrestre correspond à un saillant sous la mer, accidenté d'aiguilles et de ravins profonds, encore un peu visible jusqu'à 2 700 m

(fig. 3) ⁽¹⁾. Les grandes vallées, qui ont reçu leurs affluents submergés, sont encore visibles à cette profondeur; mais leur cours inférieur est empâté. Au-delà, la plaine méditerranéenne est presque unie; les reliefs indiqués sur les cartes ne peuvent plus s'interpréter comme des traits continentaux.



Fig. 1. — Coupe de Nice à la pointe de la Corba (Ajaccio).

R, N. Rivière de Nice; P, Golfe de Porto; C, Rivière de Chioni; S, Golfe de Sagone; L, Golfe de Lava.

Sur la rive alpine, le dessin est presque le même : la surface de la plaine se relève jusqu'à 2 250 m ⁽¹⁾. Il n'en émerge au voisinage du pied de la pente qu'un relief peu accentué (1800 m) qui pourrait être volcanique.



Fig. 2. — Coupe du Cap Ferrat (Villefranche) à Calvi.

De ce côté, comme nous l'avons déjà précisé ⁽²⁾, le rebord continental est aussi accidenté de crêtes et de grandes vallées. Tout se passe comme si une cuvette qui, plus loin sera celle de la mer occidentale, était remplie

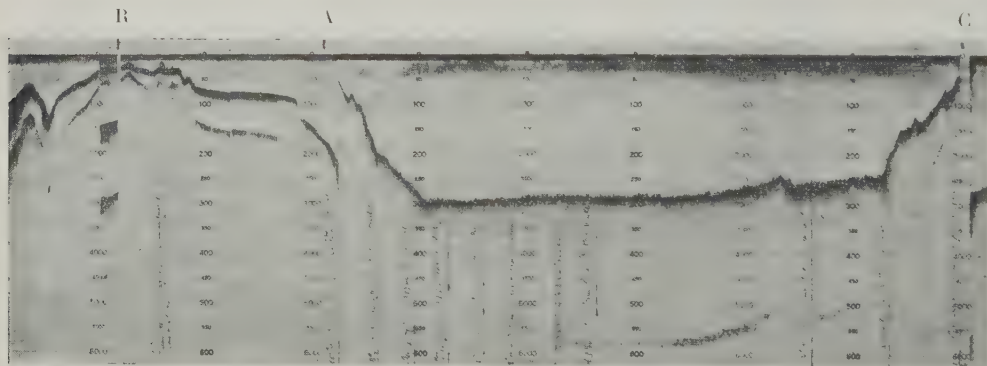


Fig. 3. — Relevé bathymétrique de l'échographe E. D. O. du Cap Ferrat à Calvi dessiné sur la figure 2.
R, Pointe Revellata; A, changement d'origine du sondeur; C, Cap Ferrat.

presque jusqu'à l'horizontale par la vase. Mais Géologies terrestre et marine nous apprennent que cette profonde cuvette, entièrement indépendante de toute tectonique alpine, ne peut s'être formée que postérieurement au Miocène inférieur (Burdigalien + Helvétien).

Les déformations les plus récentes sont postérieures au Pliocène; elles

semblent surtout s'être faites au moment où s'accroissait le relief alpin, à cette période que les anciens géologues italiens appellent « post-pliocène », date des conglomérats à éléments provenant du Mercantour qui forment les grands cônes sous-marins du Var et de la Roya.

(¹) Profondeur non corrigée de la température et de la salinité.

(²) J. BOURCART, *Bull. Inf. Com. Centr. Océan, et Études des Côtes de la Marine Nationale*, 7, 1955, p. 6-11.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'intensité lumineuse sur la phyllotaxie des épicotyles de quelques espèces de Linaires*. Note de M^{me} MARGUERITE CHAMPAGNAT, présentée par M. Roger Heim.

La phyllotaxie des épicotyles de certaines Linaires varie beaucoup suivant l'intensité lumineuse. Les espèces qui présentent sous 4500 lux des feuilles verticillées par 4 à 5 tendent vers la décussation lorsqu'on les cultive sous 1300 lux. Malgré une diversité morphologique apparente, il semble donc n'y avoir aucune différence fondamentale entre les potentialités des épicotyles dans l'ensemble du genre *Linaria*.

Dans deux notes précédentes (¹), (²) j'ai montré que la phyllotaxie des pousses de Linaires variait beaucoup selon les espèces ou groupes d'espèces étudiés ainsi que suivant les conditions de milieu (cultures hivernales, par exemple).

Pour préciser le déterminisme de ce comportement, j'ai entrepris l'analyse expérimentale de l'influence d'un facteur isolé, *l'intensité de la lumière*, sur cette phyllotaxie. Seules les observations relatives aux épicotyles seront décrites dans cette Note.

Les cultures sont réalisées dans deux chambres conditionnées et éclairées artificiellement, 16 h sur 24, par des tubes luminescents commerciaux « type blanc de luxe », avec appoint temporaire d'une lampe à incandescence de 40 W. Dans l'une elles reçoivent 4500 lux, dans l'autre 1300 seulement.

Les espèces étudiées ont été : *Linaria arvensis* (L.) Desf., *bipartita* Willd. *Broussonnetii* Chav., *chalepensis* Mill., *dalmatica* Mill., *reflexa* (L.) Desf., *reticulata* Desf., *supina* Desf., *striata* D. C.

1° Les épicotyles d'un premier groupe d'espèces conservent, quelque soit l'éclairement, des feuilles opposées décussées. Il s'agit des *L. chalepensis*, *triphylla*, *reflexa* et *dalmatica*. Je n'ai jamais observé une seule exception.

2° La phyllotaxie des épicotyles des *L. striata* et *bipartita* est nettement influencée par l'intensité lumineuse : opposées-décussées sous la lumière faible (il y a donc deux hélices foliaires), les feuilles deviennent, au contraire, verticillées par 3 à 5 sous 4500 lux. Puisqu'on a affaire à des verticilles vrais (¹), (²), (³), on est donc en présence de 3 à 5 hélices foliaires. Vers le sommet des pousses les verticilles sont moins bien définis mais les études de contiguïté permettent d'affirmer que le nombre d'hélices foliaires demeure élevé.

C'est ainsi que sur 96 plantes de *L. bipartita* cultivées sous 1300 lux, 87 ont deux hélices foliaires et 9 seulement 3 hélices. Jamais ce nombre n'est dépassé. Au contraire sous 4500 lux, sur 85 plantes 9 seulement ont des feuilles opposées décussées tandis que 76 ont 3 hélices foliaires ou plus de 3 hélices foliaires. Sur 65 plantes de *L. striata*, en lumière faible, 59 ont 2 hélices et 6 ont 3 hélices. Sous 4500 lux, au contraire, sur 84 plantes 61 ont 3 hélices ou plus, mais 23 gardent 2 hélices.

Il semble donc que le mode d'initiation des feuilles soit, chez ces espèces, particulièrement sensible à l'influence du milieu. On retrouve ce caractère dans la nature car on observe parfois quelques hélices foliaires supplémentaires sur l'épicotyle. De plus, dans les cultures expérimentales, à la lumière solaire directe, il suffit de repiquer les plantules pour provoquer une intense multiplication. Il semble donc que l'augmentation du nombre des feuilles par verticille soit liée à une vigueur suffisante des plantes.

3° Les espèces du groupe morphologique de *L. supina* (*L. supina*, *Broussonnetii*, *arvensis*) réagissent de façon plus curieuse encore aux faibles éclaircissements :

a. Sous 4500 lux, ainsi d'ailleurs que dans la nature, l'épicotyle possède, au-dessus des cotylédons, un certain nombre de verticilles de quatre feuilles. Puis le nombre d'hélices foliaires peut croître et l'on compte alors cinq ou six éléments par verticille sur les tiges particulièrement vigoureuses.

Cette phyllotaxie semblait très stable et insensible aux variations des facteurs du milieu comme aux inhibitions exercées par les pousses hypocotylaires : il y a en effet chez ces espèces croissance et floraison simultanées des épicotyles et de nombreux rameaux adventifs.

b. Sous 1300 lux leur comportement est bien différent : le nombre de feuilles par verticille est fortement diminué et on peut même observer, sur d'assez nombreux épicotyles, des feuilles opposées décussées, disposition qui n'a jamais été signalée dans la nature.

Le détail des phyllotaxies observées sur les trois espèces est résumé dans le tableau ci-après.

De l'ensemble de ces résultats il ressort :

1° que la phyllotaxie des épicotyles de Linaires est très sensible aux variations de l'intensité de l'éclaircissement; ils fournissent donc un matériel de choix pour l'étude de l'influence du milieu sur le fonctionnement des points végétatifs.

2° qu'une augmentation du nombre des feuilles sur les verticilles est liée dans tous les cas à une croissance vigoureuse des épicotyles.

a. Chez les *L. striata* et *bipartita* les conditions naturelles, capables de modifier cette vigueur de façon suffisante se rencontrent dans la nature ou dans les cultures en pots à la lumière solaire directe. L'instabilité de leur

phyllotaxie peut donc être observée facilement sans expérimentation spéciale et servir à caractériser leur morphologie ⁽¹⁾.

b. Chez *L. supina*, *arvensis* et *Broussonnetii*, au contraire, les conditions naturelles, mêmes très défavorables, conduisent toujours à une multiplication des hélices foliaires. Il faut une perturbation plus intense du milieu (ici une intensité lumineuse très faible) pour diminuer le nombre de feuilles par verticille et aboutir à une décussation.

Influence de l'intensité lumineuse sur la phyllotaxie des épicotyles de quelques espèces appartenant au groupe morphologique du Linaria supina.

Espèce étudiée.	Intensité lumineuse fournie (lux).	Nombre total de plantes.	Nombre de plantes montrant au niveau du deuxième verticille :		
			4 à 6 hélices foliaires ⁽¹⁾ .	3 hélices foliaires.	2 hélices foliaires ⁽²⁾ .
<i>L. supina</i>	4 500.....	103	77	30	0
	1 300.....	85	34	49	2
<i>L. arvensis</i>	4 500.....	85	80	5	0
	1 300.....	84	59	38	3
<i>L. Broussonnetii</i> ⁽³⁾	4 500.....	85	85	0	0
	1 300.....	80	32	0	48

⁽¹⁾ Phyllotaxie normale.

⁽²⁾ Sous 4 500 lux, 30 plantes ont 6 hélices foliaires.

⁽³⁾ Feuilles opposées décussées.

Il semble donc n'y avoir qu'une différence quantitative entre les potentialités des deux groupes d'espèces. Toutes tendent en effet vers la phyllotaxie opposée décussée qui caractérise les épicotyles de nombreuses autres Linaires croissant dans la nature. Peut-être en augmentant artificiellement la vigueur chez certaines d'entre elles réussirait-on à provoquer aussi une augmentation du nombre de leurs hélices foliaires ?

⁽¹⁾ M. CHAMPAGNAT, *Mém. Soc. Bot. France*, 1950-1951, p. 116.

⁽²⁾ M. CHAMPAGNAT, *Mém. Soc. Bot. France*, 1952, p. 167.

⁽³⁾ L. PLANTEFOL, *Ann. Sc. nat. Bot.*, série 1, 7, 1946, p. 153-229 et série 8, 1947, p. 1-71.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes des Voacanga : voacorine*. Note de MM. ROBERT GOUTAREL et MAURICE-MARIE JANOT, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent l'isolement d'un nouvel alcaloïde cristallisé : la voacorine $C_{41}H_{50}O_6N$, F 273° à partir des écorces de troncs et de tiges du *Voacanga africana* Stapf.

Quatre alcaloïdes cristallisés ont été précédemment retirés des écorces de troncs et de racines de *Voacanga africana* Stapf et *V. Thouarsii* R. et Sch.,

var. *obtus* (K. Sch.) Pichon, apocynacées africaines; à savoir : la voacangine ⁽¹⁾, ⁽²⁾ de formule $C_{22}H_{28}O_3N_2$; la voacamine ⁽³⁾ ou voacanginine ⁽²⁾ pour laquelle nous adoptons maintenant la formule $C_{43}H_{56}O_6N_4$; un alcaloïde ne différant de la voacamine que par son point de fusion légèrement plus élevé (242° au lieu de 223°) ⁽⁴⁾ et dénommé par La Barre et coll. ⁽⁴⁾ voacaminine; enfin, la vobtusine de formule brute non encore exactement fixée, mais de l'ordre de $C_{43}H_{54}O_8N_4$ ⁽³⁾.

Le cinquième alcaloïde cristallisé, faisant l'objet de la présente Note et que nous dénommons voacorine, a été isolé par chromatographie d'une fraction basique obtenue par extraction des écorces de troncs et de tiges du *Voacanga africana* Stapf. Elle répond à la formule $C_{41}H_{50}O_6N_4$.

Comme on le voit, les quatre derniers alcaloïdes ont des formules très différentes de celle de la voacangine que nous avons identifiée à une carbométhoxyibogaïne ⁽⁵⁾. En effet, on peut considérer les quatre alcaloïdes : voacamine, voacaminine, vobtusine et voacorine comme des molécules doublées. De telles formules, bien que rarement rencontrées jusqu'alors, sont en effet déjà connues : la geissospermine ⁽⁶⁾, alcaloïde isolé d'une apocynacée brésilienne, a la formule brute $C_{40}H_{50}O_3N_4$; la curarine, la dihydrotoxiférine et la calebassine C possèdent selon P. Karrer, H. Schmid et W. von Philippsborn ⁽⁷⁾ des formules comportant 39 ou 40 atomes de carbone.

La voacorine cristallise dans le méthanol en aiguilles blanches, F 273°; $[\alpha]_D^{20}$ 42° (CHCl₃); elle est soluble dans l'acétate d'éthyle, le chloroforme et le benzène; elle est moins soluble dans l'éther et l'acétone que la voacamine et très peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique. Elle correspond à la formule $C_{41}H_{50}O_6N_4$ (calculé %, C 70,87; H 7,25; N 8,06; O 13,82; trouvé %, C 70,8; H 7,2; N 8,0; O 13,2) et possède trois hydrogènes mobiles (calculé %, 3«H» 0,42; trouvé %, 0,33 à froid, 0,44 à chaud) trois groupes OCH₃ (calculé %, 3OCH₃ 13,38; trouvé %, 14,1) et quatre groupes NCH₃ (calculé %, 4NCH₃ 8,64; trouvé %, 8,05).

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène est de l'ordre de 700 (calculé 694,8). Une seule constante de dissociation basique est mise en évidence par potentiométrie : pK 6,40, alors que la voacamine possède 2 pK 5,45 et 7,14. Il est cependant vraisemblable que sur les quatre atomes d'azote de la voacorine, deux sont engagés dans deux cycles indoliques et que les deux autres possèdent une basicité voisine, ce qui pourrait être également le cas de la geissospermine (pK 7,18) et de la vobtusine (pK 6,95).

Le spectre ultraviolet est celui des dérivés du méthoxy-5 indole du type de l'ibogaïne ⁽⁸⁾: $\lambda_{\max}$ 225 m μ (log ϵ 4,71); 285 m μ (log ϵ 4,25); 295 m μ (log ϵ 4,25). Les valeurs de log ϵ calculées pour un poids moléculaire de 694,8 montrent qu'il y a sommation de deux chromophores indoliques du même type, non conjugués.

Il est connu que le spectre ultraviolet de la geissospermine ⁽⁶⁾ résulte de

l'addition d'un chromophore indolique et d'un chromophore indolinique non conjugués.

Le spectre infrarouge présente deux bandes NH ou OH dans la région de 3μ et une seule bande à $5,83\mu$. Ce spectre a été enregistré sur une suspension de voacorine dans le nujol; dans les mêmes conditions, le spectre de la voacamine montre deux fortes bandes dans la région $5,8-6\mu$.

La voacorine dont le spectre ultraviolet est très voisin de celui de la voacamine, se distingue de celle-ci par un spectre infrarouge révélant une importante différence dans la région des groupements $C=O$ et par la présence de quatre groupes NCH_3 , au lieu d'un seul.

(¹) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1800.

(²) J. LA BARRE et L. GILLO, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belgique*, 20, 1955, p. 194.

(³) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1719.

(⁴) J. LA BARRE, J. LEQUIME et J. VAN HEERSWYNGHEL, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belgique*, 20, 1955, p. 415.

(⁵) M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 986.

(⁶) K. WIESNER, W. RIDEOUT et J.-A. MANSON, *Experientia*, 9, 1953, p. 369.

(⁷) *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 914.

(⁸) M.-M. JANOT, R. GOUTAREL et R. P. A. SNEEDEN, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1205; R. GOUTAREL, *Thèse Doct. Sciences*, Paris, 1954.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la progestérone sur le cycle ovarien de la Poule et l'oviposition*. Note (*) de M. ÉMILE BRARD, présentée par M. Robert Courrier.

Des injections de progestérone à des poules en ponte (2 et 4 mg par jour) provoquent d'abord chez celles-ci des ovulations supplémentaires, inhibent ensuite fréquemment l'oviposition pendant des temps plus ou moins longs dépassant parfois deux mois. Dans tous les cas observés, les œufs maintenus dans l'utérus étaient bien conservés, même après un aussi long séjour à l'intérieur de ce conduit.

Dans un article publié en 1942, H. H. Dunham et O. Riddle (¹) ont montré que la progestérone « retardait » l'oviposition chez le Pigeon et ralentissait également la formation de la coquille. Par ailleurs, la progestérone, comme l'ont montré les travaux de J. Rothchild et R. M. Fraps (²) et de R. M. Fraps et A. Dury (³), présente également une action très nette sur l'ovulation. Cette action est à double sens et les effets en sont opposés selon les conditions expérimentales de l'administration de l'hormone : la progestérone provoque l'ovulation prématurée de la Poule lorsqu'elle est injectée tard dans son cycle de ponte, elle inhibe au contraire cette ovulation quand l'injection est faite tôt dans ce cycle (36 h et plus avant l'ovulation prévue).

Nous avons repris ces travaux sur la Poule domestique élevée et maintenue en batterie par cage individuelle, dans des conditions sensiblement

constantes de température et d'alimentation. Cet animal représente, pour de telles recherches, un matériel très favorable, car nous savons, en particulier depuis les travaux de J. Rothchild et R. M. Fraps (²), que la Poule pond ses œufs par séries ou séquences (clutches), variables selon chaque individu, mais constantes pour chacun d'eux. Ces séquences sont séparées les unes des autres par des intervalles d'un jour le plus souvent, et il est en général aisé de prévoir avec assez d'exactitude l'heure de la prochaine ponte et d'avoir une idée précise du cycle ovarien de l'animal.

Nous avons injecté par voie intra-musculaire à des poules de race pure Leghorn et ayant des séquences bien régulières, des doses de 2 et 4 mg de progestérone en solution huileuse, à 17 ou 18 h le soir du jour où a été pondu le dernier œuf d'une séquence. De telles injections provoquent, dans les heures qui suivent, une ovulation inhabituelle et supplémentaire. Ces résultats prolongent ceux de Rothchild et Fraps et de Fraps et Dury sur l'ovulation prématurée de la Poule par injection de progestérone (*cf.* introduction). Le lendemain, un cliché radiographique de la région lombaire de l'animal permet de contrôler la réalité de cette ovulation et en outre de connaître approximativement l'état de la calcification de l'œuf dans l'utérus.

Les injections de progestérone sont continuées quotidiennement à des doses variées (2 et 4 mg par jour en général et plus dans certains cas).

Les poules ainsi traitées présentent des retards d'oviposition s'étendant de 24 h et moins à 2 mois et plus. 3 mois reste le temps maximum pendant lequel nous avons prolongé le traitement et à la fin duquel nous avons pratiqué l'autopsie de l'animal. Mais il n'est pas douteux que l'inhibition de l'oviposition aurait pu être prolongée bien au-delà. En effet, nous avons constaté que si, dans les deux premières semaines et surtout dans les premiers jours du traitement, malgré la continuation de celui-ci, des ovipositions se produisaient fréquemment d'une manière inopinée et plus spécialement le matin, de telles ovipositions par contre ne se produisaient que rarement lorsque les poules n'avaient pas pondu pendant ces 15 premiers jours, et jamais lorsque le cap des trois semaines avait été passé.

Des radiographies effectuées à intervalles réguliers nous ont montré d'autre part que l'œuf occupait successivement des positions différentes dans l'utérus. Ces déplacements, qui sont le reflet de contractions utérines, cessent en général vers le 20^e jour, à la suite de quoi l'œuf garde dans l'utérus une position immuable indiquant la fin de toute contraction.

Corrélativement, l'administration de telles doses de progestérone (2 à 4 mg par jour), provoque la mise au repos de l'ovaire et sa régression progressive. Nous avons également constaté, comme l'avaient montré Rothchild et Fraps (³), que la progestérone peut aussi inhiber l'ovulation

chez la Poule, et nous n'avons jamais vu, 24 h et plus après la première ovulation, une autre lui succéder lorsque le traitement est continué. Non seulement le cycle ovarien est stoppé, mais les follicules chargés de vitellus en phase de grand accroissement et normalement destinés à être pondus dans les jours suivants commencent à se résorber, les plus gros étant touchés les premiers. Cette résorption des follicules à vitellus est complète dès la fin de la deuxième semaine de traitement, alors qu'il faut attendre la fin de la troisième semaine pour obtenir la disparition des gros follicules sans vitellus et la réduction de l'ovaire à une petite grappe dont les follicules ne dépassent pas 3 mm de diamètre au maximum. De tels ovaires sont devenus très vraisemblablement inactifs du point de vue hormonal. D'ailleurs la régression progressive et concomitante de la crête, organe dont le développement plus ou moins important est normalement conditionné par les sécrétions ovariennes, paraît également plaider en faveur de cette hypothèse. En outre, après traitement prolongé à la progestérone (de 10 à 30 jours selon les animaux et les doses d'hormones employées, 4 à 8 mg par jour) et régression corrélative profonde de l'ovaire, on peut arrêter les injections pendant plusieurs jours et même plusieurs semaines sans pour cela déclencher l'oviposition.

Un exemple paraît à ce point de vue particulièrement significatif, celui de la poule n° 139, dont le traitement fut le suivant :

Les quatre premiers jours : 12 mg de progestérone par jour en une injection.

Les six jours suivants : 8 mg de progestérone par jour en une injection.

Le 11^e jour, arrêt des injections de progestérone. L'oviposition ne s'est cependant produite que 50 jours après la fin du traitement et alors que la crête avait déjà recommencé à croître, montrant ainsi que l'ovaire était redevenu hormoniquement actif.

Dans ce cas comme dans les autres cas étudiés (plus d'une trentaine), la conservation de l'œuf était restée bonne à l'intérieur de l'utérus même après ce séjour de plus de deux mois. Il faut noter à ce sujet que l'ensemble de la voie génitale de la Poule — oviducte et utérus — ne présente pas de régression pondérale sensible du fait du traitement à la progestérone, malgré la régression ovarienne et la présence permanente d'un œuf à l'intérieur. Les poids des oviductes trouvés aux autopsies, que celles-ci aient été pratiquées dans les deux premières semaines ou les deux suivantes, ont été en moyenne de l'ordre de 40 g.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 383.

(²) *Endocrinology*, 44, 1949, p. 134.

(³) *Ibid.*, p. 141.

(⁴) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 52, 1943, p. 346.

ENDOCRINOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur les relations entre la neurosécrétion hypothalamique, le système porte hypophysaire et l'activité gonadotrope de la préhypophyse du Canard domestique.* Note (*) de MM. **IVAN ASSENMACHER** et **JACQUES BENOIT**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences nouvelles de section des veines portes hypophysaires montrent que lorsque des connexions vasculaires se rétablissent entre la *pars distalis* et la « zone spéciale » de l'éminence médiane, les testicules se développent normalement malgré une hypotrophie du lobe céphalique préhypophysaire aussi importante que dans les cas où, en l'absence de telles reconnections vasculaires, les testicules s'atrophient.

La couche superficielle de l'éminence médiane et des deux éminences latérales de la neurohypophyse du Canard présente dans une très large portion, qui s'étend de la limite supérieure de l'éminence médiane au milieu environ de la zone de départ du tractus porto-tubéral, une structure très particulière. Une multitude d'anses nerveuses très fines dérivées du faisceau hypothalamo-hypophysaire viennent dans cette région se recourber très près du réseau capillaire primaire du système porte hypophysaire qui s'étend à la surface de l'éminence médiane (Benoit et Assenmacher, 1950, 1951). Les liaisons neuro-vasculaires de cette « zone spéciale » de l'éminence médiane suggèrent, comme celles décrites par Green et Harris (1947), l'existence possible à ce niveau d'un lien neuro-humoral qui interviendrait dans le contrôle hypothalamique de l'activité préhypophysaire. D'autre part, cette « zone spéciale » des anses nerveuses se caractérise encore par une grande richesse en neurosécrétat révélé par les techniques de Gomori (hématoxyline chromique-phloxine : CHP; fuchsine paralaldéhydrique : AF). Ce neurosécrétat CHP et AF positif, très abondant dans tout le faisceau hypothalamo-hypophysaire, se présente dans la « zone spéciale » de l'éminence médiane sous la forme de grains ou de gouttelettes plus ou moins grandes, disposées en chaînettes présentant la même orientation que les anses nerveuses, c'est-à-dire venant affleurer la surface de l'éminence médiane, au contact du réseau capillaire primaire du système porte hypophysaire (Benoit et Assenmacher, 1951, 1952). D'où l'hypothèse que le « médiateur hypothalamo-préhypophysaire » pourrait être en relation avec la neurosécrétion CHP et AF +. Nous avons présenté ici même ⁽¹⁾ les résultats d'expériences par lesquelles nous avons tenté de vérifier cette hypothèse. Les résultats en étaient les suivants : 1° des lésions basses du faisceau hypothalamo-hypophysaire qui laissaient intacte la « zone spéciale » de l'éminence médiane et le système porte, restaient sans influence sur le conditionnement génital; 2° des lésions plus hautes de ce faisceau, qui entraînaient la dégénérescence de la zone spéciale de l'éminence médiane tout en laissant intactes les veines portes, entraînaient aussi une dégéné-

rescence testiculaire; 3° la section des veines portes hypophysaires menait à une atrophie génitale quand on interposait une lame de sclérotique entre les moignons opératoires de telle manière qu'aucune reconnexion vasculaire ne pouvait s'établir entre la préhypophyse et la zone spéciale de l'éminence médiane *h*.

Cependant la coexistence d'une forte hypotropie de la portion antérieure (lobe céphalique) de la *pars distalis* avec l'atrophie génitale, constatée dans des interventions des 2 et 3° groupes, posait la question suivante : si dans les conditions normales l'activité gonadotrope de la préhypophyse était dévolue au lobe céphalique, son atrophie d'origine essentiellement ischémique ne pourrait-elle pas expliquer à elle seule l'atrophie génitale ?

Nous présentons dans cette Note cinq cas de « tractotomie » (section des veines portes du tractus porto-tubéral), qui lèvent, semble-t-il, cette objection. Ces animaux furent opérés de la même manière que les précédents. Au moment de l'opération une lame de sclérotique fut interposée entre les moignons opératoires du tractus porto-tubéral, mais elle ne resta pas en contact étroit avec l'éminence médiane comme dans les cas précédemment décrits. Rappelons que toute cette région est toujours animée de pulsations transmises par les carotides toutes proches; ce qui explique la facilité de déplacement de corps étrangers que l'on y introduit.) Ainsi certaines veines portes purent, en régénérant, contourner le bord postérieur de la lame de sclérotique et rétablir des connexions vasculaires entre la préhypophyse et la « zone spéciale » de l'éminence médiane. Ces reconnexions vasculaires spéciales sont bien visibles sur des coupes sérieées de la région hypothalamo-hypophysaire après une injection intravasculaire d'encre de Chine. Au reste la préhypophyse de ces animaux, comme celle des sujets précédemment décrits, recevait des veines portes « postérieures » épargnées par l'intervention ou régénérées, qui relient toujours la *pars distalis* à une portion de l'éminence médiane dépourvue d'anses nerveuses et de neurosécrétat CHP et AF +, et, de plus, des vaisseaux banaux néoformés. Après l'opération, ces sujets furent traités comme les précédents : opérés au printemps, ils furent maintenus à la lumière du jour pendant l'été. En automne ils furent éclairés artificiellement pendant un mois avant d'être sacrifiés, six mois environ après l'intervention. Dans tous les cas les testicules étaient très développés à l'autopsie. Le poids des deux testicules de ces sujets était respectivement de 45, 47,8, 73,5, 82,2 et 134 g, contre 2,82, 1,108, 0,81 et 0,58 g chez quatre sujets tractotomisés sans reconnexions vasculaires entre la « zone spéciale » et la préhypophyse. L'examen histologique de ces testicules confirme les constatations macroscopiques : lignée séminale complète pour les premiers sujets, testicules quiescents chez les quatre autres animaux.

Cependant les cinq sujets à testicules développés présentaient tous un

lobe céphalique préhypophysaire au moins aussi hypotrophique que leur congénères à testicules atrophiques. Le lobe céphalique de ces animaux est très réduit de volume. Il ne comprend plus que des cellules entièrement dégranulées entourant une zone centrale atrophique. Le lobe caudal préhypophysaire au contraire est normal et différencié. Ce n'est donc pas l'hypotrophie du lobe céphalique préhypophysaire qui est responsable de l'atrophie génitale de certains tractotomisés, puisqu'elle est au moins aussi importante chez des tractotomisés à développement sexuel normal.

Par contre, les résultats diamétralement opposés, quant à la gonadostimulation, entre les sujets de ces deux types de tractotomies semblent être dus tantôt à la persistance tantôt à l'abolition définitive des connexions vasculaires entre la *pars distalis* et la « zone spéciale » riche en anses nerveuses et en neurosécrétat CHP et AF + de l'éminence médiane.

Les faits morphologiques et expérimentaux que nous avons observés jusqu'à présent semblent indiquer une liaison possible entre la neurosécrétion CHP et AF + et le contrôle neuro-humoral de l'activité gonadotrope de la préhypophyse par l'hypothalamus.

(*) Séance du 11 juin 1956.

(¹) J. BENOIT et I. ASSENMACHER, *Comptes rendus*, 233, 1952, p. 1547; I. ASSENMACHER et J. BENOIT, *ibid.*, 236, 1953, p. 133; 236, 1953, p. 2002.

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence de prolongements cytoplasmiques infra-microscopiques au niveau du segment interne des cellules visuelles du Gecko (Reptile).*

Note de M^{lle} NINA CARASSO, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait que les cellules visuelles de la rétine des Vertébrés sont en relation synaptique avec les cellules bipolaires sous-jacentes. Ces connexions ont été depuis longtemps étudiées cytologiquement à l'aide des techniques d'imprégnation argentique. Récemment, Sjöstrand, 1953, 1954 (¹), (²) et E. de Robertis, 1955 (³) en ont donné des images en microscopie électronique.

Indépendamment du prolongement terminal des cellules visuelles, dont les connexions avec les cellules bipolaires sont donc maintenant parfaitement définies, il existe, dans les cellules visuelles du Gecko, *Tarentola mauritanica*, d'autres prolongements cytoplasmiques que leurs dimensions infra-microscopiques ont laissé jusqu'à présent ignorés (*pl.* I et II, *ud*). On les trouve sur toute la longueur du segment interne des photorécepteurs, et même sur une portion de la région périnucléaire.

Avant de décrire plus en détail ces ultrastructures, nous rappellerons que la rétine de *Tarentola mauritanica*, Lézard de mœurs nocturnes,

comprend uniquement des cellules visuelles à bâtonnets. Celles-ci sont de deux sortes : bâtonnets simples (*fig. 1, A*) et bâtonnets doubles (*fig. 1, B*) formés de deux cellules accolées, le bâtonnet principal *bp* et le bâtonnet accessoire *ba*. Des descriptions de ces photorécepteurs, observés en microscopie optique, ont été données par A. Rochon-Duvigneaud, 1917 ⁽⁴⁾, S. R. Detwiller, 1923 ⁽⁵⁾, G. L. Walls, 1934 ⁽⁶⁾. Nous en décrivons nous-même l'ultrastructure et les particularités dans une publication ultérieure.

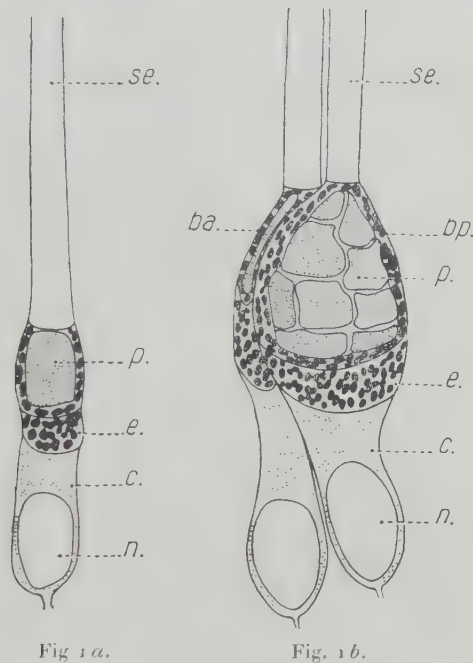


Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

Fig. 1. — Bâtonnets (A) simple et (B) double de la rétine de *Tarentola mauritanica*. *c*, cytoplasme ; *e*, ellipsoïde ; *n*, noyau ; *p*, paraboloïde ; *se*, segment externe. Le bâtonnet double (en B) comprend le bâtonnet principal *bp* accolé au bâtonnet accessoire *ba*.

Les *prolongements cytoplasmiques* hérissant les cellules visuelles s'observent en toute netteté sur les planches I et II. La longueur affectée, sur coupes transversales, par certains d'entre eux, d'un ordre souvent supérieur au micron (*fig. 1, pl. II*), et la confrontation de nombreux aspects, amènent à leur attribuer une forme lamellaire.

Les prolongements issus de chaque élément d'un photorécepteur double sont à peu près équidistants les uns des autres. Signalons à ce propos que nous avons mis en évidence, dans la rétine du Gecko, des bâtonnets d'un type particulier, que nous décrivons plus en détail ultérieurement, et dans lesquels les cytoplasmes respectifs des bâtonnets principal et accessoire présentent de notables différences d'osmiophilie. Sans insister pour le moment sur ce point, nous dirons seulement que dans les éléments

à cytoplasme peu osmiophile la distance séparant entre eux les différents prolongements peut être évaluée à environ 300 à 400 m μ , alors que dans les éléments plus osmiophiles, les prolongements sont séparés les uns des autres par des distances de 150 à 200 m μ seulement.

Les cellules visuelles et les prolongements qui en sont issus sont limités par une membrane dont on pourrait penser, à première vue, qu'elle appartient à la catégorie des « doubles membranes », telles qu'on les observe, en microscopie électronique, à la surface de nombreux éléments cellulaires. Une observation soigneuse permet cependant de déceler que seul le liséré interne, très osmiophile, est continu et appartient manifestement au photorécepteur. Le liséré externe, discontinu, moins osmiophile et plus mince, appartient semble-t-il aux *éléments interstitiels* que nous allons maintenant décrire.

Entre les cellules visuelles et les prolongements qui en sont issus, se trouve en effet tout un système de vésicules de tailles diverses et de fins canalicules, limités par des membranes minces, dont certaines s'appliquent étroitement contre les prolongements des photorécepteurs, constituant ainsi le liséré externe auquel nous avons fait mention plus haut. Toutes ces formations interstitielles appartiennent vraisemblablement à la névroglie et peut-être aux cellules de Müller, dont on sait que les prolongements présentent un degré extrême de ramification (¹). Dans de nombreux cas, les vésicules apparaissent régulièrement alignées le long des prolongements cytoplasmiques des photorécepteurs. Les figures 1 et 3 *pl. II*, sont à cet égard particulièrement suggestives.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I. — Coupe presque transversale d'une rétine de Gecko, passant au niveau des segments internes des photorécepteurs. Chaque élément des bâtonnets doubles a été désigné par *db* et les membranes de séparation par *l. e*, ellipsoïde, dont on voit les mitochondries; *ud*, prolongements cytoplasmiques des cellules visuelles; *gr*, vésicules du milieu interstitiel. $\times 25\ 000$.

Planche II. — Les différentes microphotographies de cette planche représentent des coupes transversales de rétine de Gecko, passant au niveau des segments internes des photorécepteurs. Dans la figure 1, on voit la grande longueur que peuvent affecter les expansions cytoplasmiques et la polarisation des vésicules interstitielles le long de celles-ci. Dans la figure 2, entre les deux flèches, on voit des prolongements engrenés dont l'une au moins semble en rapport direct de contiguïté avec la paroi du photorécepteur voisin. De part et d'autre de *c* pinscanalicules; *m*, membrane. La figure 3, correspondant à une fixation prolongée, et par ailleurs, laissant beaucoup à désirer, montre bien la polarisation des vésicules interstitielles le long des prolongements cytoplasmiques. $1 \times 50\ 000$; $2 \times 30\ 000$; $3 \times 25\ 000$.

Fixations au tétr oxyde d'osmium 1 % tamponné selon Palade. Coupes à l'ultramicrotome Servall-Porter. Microscope électronique R. C. A. E. M. U. 3. A.

PLANCHE I.

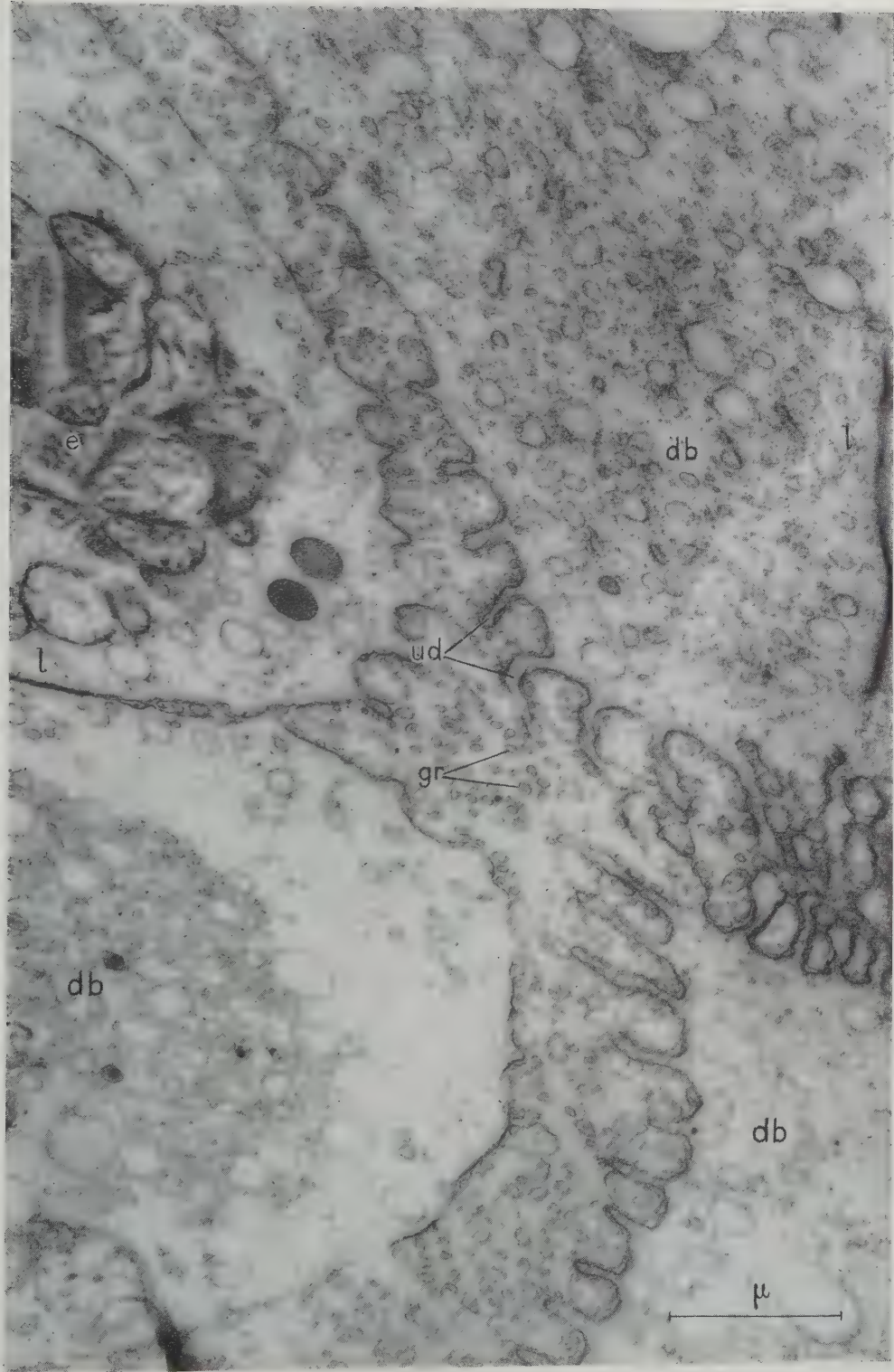
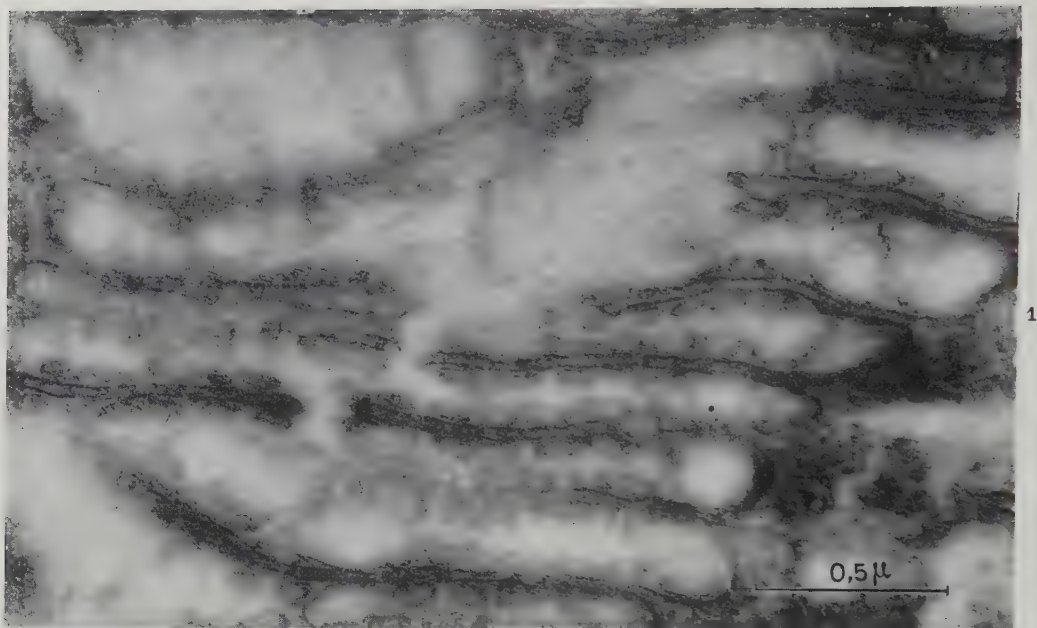
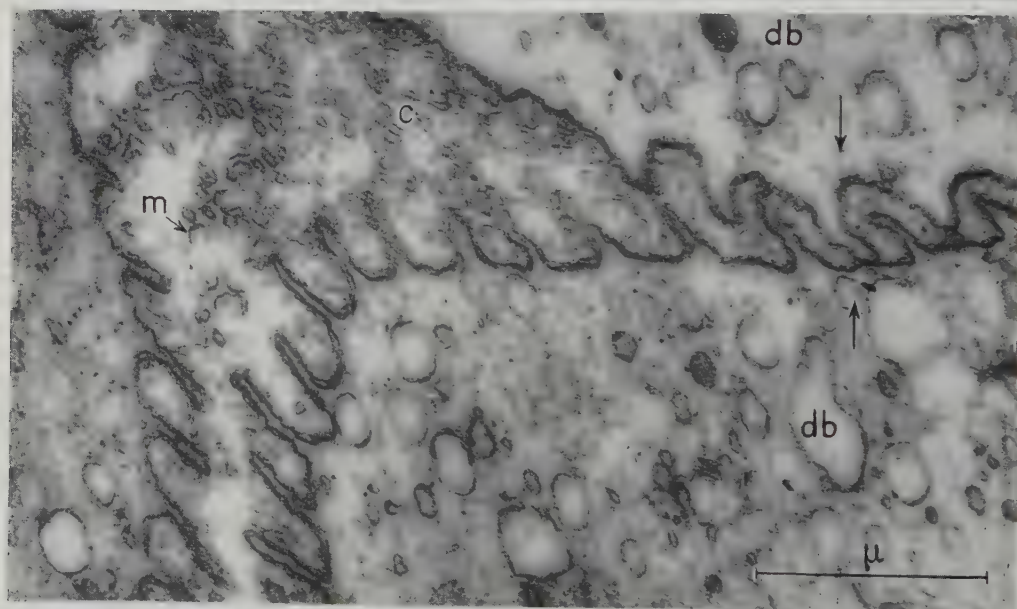


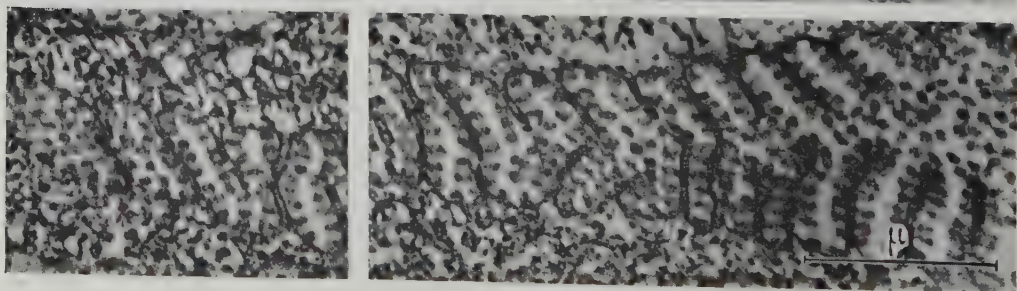
PLANCHE II.



1



2



3

Il serait semble-t-il prématuré de formuler une interprétation précise au sujet des ultrastructures que nous venons de décrire et dont nous n'avons pas trouvé d'équivalent ailleurs. Tout au plus attirerons-nous l'attention sur un certain nombre de particularités.

C'est tout d'abord l'*accroissement considérable des surfaces d'échanges* des photorécepteurs résultant de l'existence des prolongements cytoplasmiques. Ce fait, relié à des observations histochimiques concernant le segment interne des cellules visuelles (basophilie), et à la présence dans cette région des photorécepteurs, d'ultrastructures complexes que nous décrirons ultérieurement, confère à cette zone une importance nouvelle.

La *question des rapports* affectés entre eux par ces divers éléments doit pour le moment être abordée avec prudence. Un premier fait particulièrement frappant est l'*ordonnance régulière de certaines structures interstitielles* le long des prolongements cytoplasmiques des photorécepteurs, impliquant, pour cette jonction entre cellules visuelles et éléments interstitiels vraisemblablement névrogliaux, une importance fonctionnelle probable.

Un deuxième point non moins intéressant est celui des *rapports existant entre les cellules visuelles* dans la zone de ces prolongements. En de nombreux points des préparations, il est en effet possible de constater que les prolongements appartenant à des cellules voisines ne sont pas toujours séparés les uns des autres par les formations interstitielles, et que les lisérés osmiophiles qui limitent partout le cytoplasme des photorécepteurs paraissent présenter, en certains points, des rapports d'apposition comparables à ceux qui ont été décrits jusqu'à présent en microscopie électronique, au niveau des synapses centrales (*fig. 2, pl. II*, région comprise entre les deux flèches).

L'étude de rétines appartenant à d'autres Vertébrés inférieurs est en cours. Elle nous permettra sans doute de savoir dans quelle mesure les ultrastructures que nous venons de décrire ont un caractère de généralité.

(¹) F. S. SJÖSTRAND, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 1422.

(²) F. S. SJÖSTRAND, *Z. Wissensch. Mikr. und mikr. Techn.*, 62, 1954, p. 65-86 (en particulier, *fig. 8*).

(³) *Acta neurologica Latinoamericana*, 1, 1955.

(⁴) *Ann. d'Oculist.*, 1917, p. 16.

(⁵) *J. Comp. Neur.*, 36, 1923, p. 125-141.

(⁶) *Amer. J. Ophthalmol.*, 17, 1934, p. 892-915.

(⁷) Des vésicules correspondraient, si cette hypothèse est exacte, à des sections transversales de certaines ramifications.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Les blastèmes du mésonéphros possèdent une réactivité durable à l'action inductrice exercée par l'uretère primaire; démonstration expérimentale chez les Amphibiens anoures.* Note de MM. **ROGER CAMBAR** et **JEAN-DANIEL GIPOULOUX**, présentée par M. Maurice Caullery.

Chez les Anoures, l'uretère primaire induit la morphogenèse du mésonéphros ⁽¹⁾. Nous sommes bien renseignés sur la période embryonnaire exacte pendant laquelle, dans les conditions normales, se manifestent l'action inductrice urétérale et la réactivité (ou compétence) des blastèmes. Au contraire, nos connaissances sont nulles en ce qui concerne la persistance éventuelle, chez l'embryon âgé, de l'activité de l'un ou l'autre des deux facteurs morphogènes. Cette ignorance a pour cause principale des difficultés d'étude expérimentale pratiquement insurmontables. Il serait nécessaire, en effet, tout en respectant les relations topographiques normales, de mettre en contact les deux qualités de tissus : inducteur et compétent, l'un ou l'autre étant prélevé sur un individu jeune et greffé sur un individu plus âgé, ou *vice versa*. Nous n'avons pas réussi à réaliser correctement de telles expériences. Remarquons que ces considérations ne sont pas particulières à l'objet de nos recherches, mais peuvent être étendues à presque tous les domaines de l'embryologie expérimentale.

Nous avons recherché, dans ce travail, la durée de la compétence des blastèmes mésonéphrétiques. Grâce à un artifice expérimental qui respecte d'une manière absolue l'intégrité de la région mésonéphrétique présomptive, nous avons réussi à retarder pendant plusieurs jours l'édification de l'uretère primaire inducteur au niveau des blastèmes mésonéphrétiques, restés intacts en situation typique. Ainsi sont mis en contact des blastèmes « âgés » avec l'uretère primaire normal, nouvellement développé. On peut donc éprouver la conservation de la compétence de ces blastèmes au-delà des étroites limites de temps à l'intérieur desquelles cette dernière se manifeste dans les conditions normales.

Matériel et méthodes. — Nous utilisons des embryons de Crapaud commun (*Bufo bufo* L.), au stade de bourgeon caudal (60 h après la fécondation, stade II₁₃) ⁽²⁾. Température constante d'élevage, 20°. Par soulèvement d'un lambeau d'ectoblaste de forme rectangulaire, nous atteignons le blastème de l'uretère primaire, lequel commence à s'étirer, par migration de ses cellules en direction du rectum. Ce blastème est soigneusement décollé de la masse endoblastique, puis enlevé. Mais, à la condition de ne pas léser, en cours d'opération, la région de l'embryon située immédiatement au-delà de l'extrémité postérieure du blastème, quelques cellules

blastématiques terminales échappent toujours à l'ablation et sont conservées intactes. En effet, un petit nombre de cellules du blastème, non groupées et disposées sans ordre, précèdent la masse cellulaire compacte du blastème pendant l'étirement de ce dernier. Elles constituent ce que nous appelons la languette cellulaire sub-blastématique. Le nombre de ces cellules, désormais isolées en situation typique, est variable, mais peut être évalué à 50-70 en moyenne. Elles poursuivent leur migration, selon des modalités qui feront l'objet d'un travail ultérieur. Au terme de cette migration, elles subissent de nombreuses divisions. Elles édifient ainsi, tardivement, un fragment d'uretère primaire situé au niveau des blastèmes mésonéphrétiques, lesquels sont restés quiescents, indifférenciés, puisque privés de leur inducteur.

Résultats. — Chez les larves normales âgées de 8 jours, le mésonéphros est nettement différencié. Les premiers tubes sont édifiés et leur lumière centrale est déjà importante. Chez les larves opérées, âgées de 13 jours (soit 10 jours après l'opération), le mésonéphros est absent du côté de l'ablation du blastème urétéral. Néanmoins, exceptionnellement, on peut distinguer, chez certaines larves, un petit nodule mésonéphrétique. En fait, 85-90 % des animaux opérés ne possèdent pas encore de mésonéphros. Ceux qui en sont pourvus (10-15 %) avaient conservé, à l'issue de l'opération, un nombre plus important de cellules terminales du blastème. La conséquence fut la formation plus rapide d'un fragment d'uretère inducteur au niveau des blastèmes compétents. En effet, si, expérimentalement, nous augmentons graduellement le nombre des cellules du blastème laissées en place normale, nous provoquons le développement de nodules mésonéphrétiques, mais avec un retard de plus en plus réduit.

Vingt jours après l'opération, 50 % des larves ne possèdent pas encore de formations mésonéphrétiques différenciées. Mais 30-35 jours après l'opération, toutes les larves sont pourvues d'un petit mésonéphros. L'édification d'un fragment d'uretère primaire est donc devenue générale.

Ces résultats montrent que les cellules terminales du blastème urétéral possèdent un remarquable pouvoir de migration et de multiplication. Elles sont capables, même en très petit nombre, d'édifier un fragment assez important d'uretère primaire en situation typique. La différenciation d'un nodule mésonéphrétique, l'étendue de ce dernier, prouvent l'existence et l'importance de leur capacité morphogène. Mais, en outre, la formation longuement différée d'un mésonéphros est, de toute évidence, le témoignage de la persistance durable de la compétence des blastèmes mésonéphrétiques restés quiescents jusqu'au moment de l'apparition tardive de l'inducteur. A ce moment, les blastèmes primaires du mésonéphros sont augmentés du matériel cellulaire normalement générateur des unités excrétrices secondaires.

Ainsi, la réactivité des blastèmes mésonéphrétiques à l'inducteur urétéral, normalement apparue chez la larve âgée de 6 à 8 jours, peut persister encore chez la larve âgée de 20 et même 25 jours. 15-20 jours constituent donc la durée maximum de la persistance de la réactivité des blastèmes que nos expériences nous permettent de mesurer, sans pouvoir encore en fixer la limite exacte. Observons que cette durée correspond à peu près à la moitié de la durée normale de la vie larvaire, ce qui est considérable, inattendu, et très différent de ce que nous connaissons déjà chez les Amphibiens (compétence neurale en particulier).

(¹) R. CAMBAR, *Bull. Biologique*, 82, 1948, p. 214-285.

(²) R. CAMBAR et J.-D. GIPOULOUX, *Table chronologique du développement du Crapaud commun* [*Bull. Biol.*, 1956 (sous presse)].

ENTOMOLOGIE. — *Remarques sur les facteurs conditionnant le choix par les Abeilles (Apis mellifica L.) des plantes leur fournissant du pollen.* Note de M. JEAN LOUVEAUX, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La récolte du pollen par les Abeilles peut facilement être étudiée au moyen d'un appareil déjà décrit sous le nom de « trappe à pollen » qui permet d'établir dans de bonnes conditions le spectre des plantes visitées par chaque colonie d'un rucher.

On constate au sein d'un même rucher que des colonies voisines présentent souvent des récoltes fort différentes par leur nature botanique. Nous avons recherché l'origine de ces variations et leur signification pour les colonies.

L'analyse hebdomadaire des récoltes a été faite par triage des pelotes de pollen et identification sous le microscope des différents constituants. Dans certains cas on s'est contenté de numérations sous le microscope à partir de préparations obtenues en mettant en suspension dans un milieu convenable une partie aliquote de la récolte à analyser.

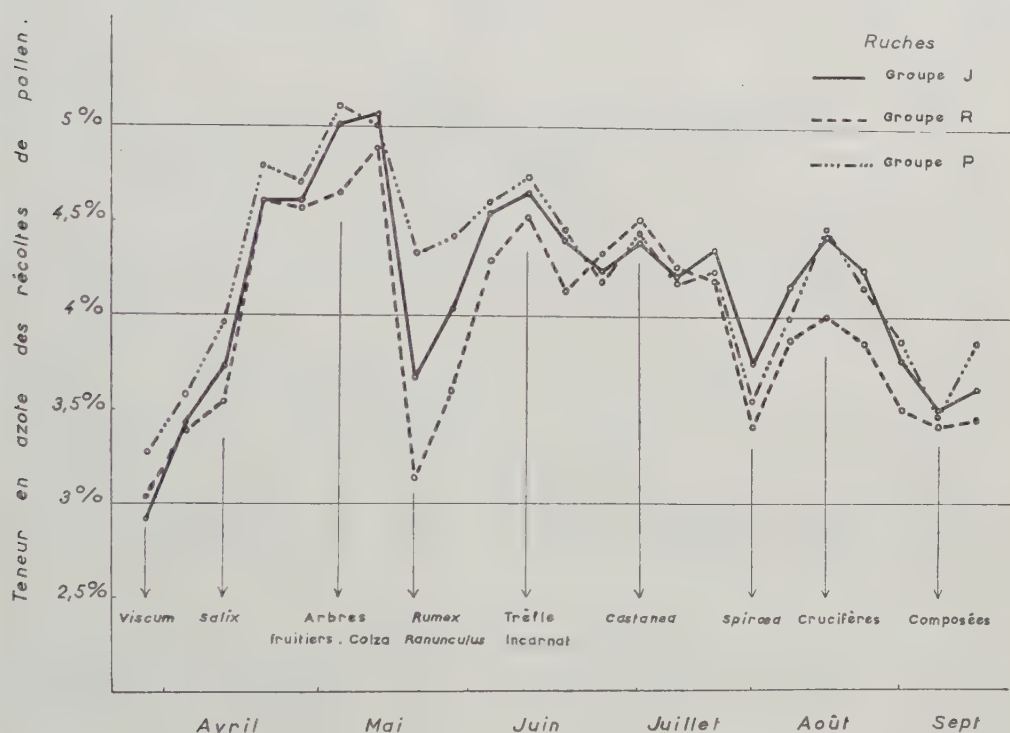
Par ailleurs, dans le but d'estimer la valeur alimentaire des différents pollens, nous avons soumis, soit des récoltes totales soit des pollens purs obtenus par triage, au microdosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl. Le pollen étant la seule source de protéides de la ruche, il nous a paru en effet très intéressant d'y doser l'azote, sa teneur en cet élément pouvant constituer un test significatif de sa valeur alimentaire.

Au cours d'essais réalisés en 1955 nous avons comparé entre eux trois groupes de ruches d'origines géographiques différentes (groupe P, Bouches-du-Rhône; groupe J, Jura; groupe R, Indre) amenées au laboratoire au cours de l'hiver 1954-1955. Nous voulions rechercher si la variation quali-

tative des récoltes de pollen est en rapport avec cette origine et si l'on peut retrouver à l'intérieur d'un groupe de ruches de même origine des préférences communes pour certains pollens.

Nous avons effectivement constaté que certaines variations qualitatives sont moins fortes à l'intérieur d'un groupe de ruches de même origine qu'entre groupes de ruches d'origine différente. Il ne saurait toutefois être question d'une réminiscence de la flore de la localité antérieurement habitée.

La figure 1, qui regroupe les données relatives à la teneur en azote des récoltes, nous permet de constater deux faits essentiels.



1° Le taux d'azote dans les récoltes de pollen est variable. Il oscille entre moins de 3 % et plus de 5 % (ce qui est considérable) au cours de l'année apicole en fonction de la flore utilisée. On trouve les taux les plus bas en mars-avril et en septembre. Le taux le plus élevé se place en mai au moment de la floraison des arbres fruitiers et des colzas, alors que les ruches atteignent leur période d'intense développement. Il existe donc un véritable *cycle de la teneur en azote* qui est en rapport très net avec le cycle biologique de la ruche. La chute brutale mais très momentanée constatée en mai correspond à une période de très mauvais temps au cours

de laquelle les floraisons se firent plus rares tandis que les possibilités de butinage diminuaient.

Tout se passe comme si, la nature offrant aux abeilles des quantités variables de pollens plus ou moins nutritifs, elles recherchaient toujours ceux qui présentent les caractères les plus intéressants du point de vue nutritif. Lorsque le pollen est relativement rare, le choix est restreint et l'Abeille doit se contenter de pollens pauvres. Au moment des floraisons les plus importantes (mai-juin) le choix des butineuses se porte vers les sources de pollen les plus favorables. Au cours d'une période prolongée de mauvais temps (mi-mai 1955) les abeilles ont dû se contenter d'une nourriture peu azotée (*Rumex*, *Ranunculus*) et peu abondante, habituellement négligée. Il en résulte d'ailleurs une interruption notable de l'élevage.

2° Les différents groupes de ruches étudiés n'utilisant pas exactement de la même façon la flore locale, il en résulte un décalage des courbes de teneur en azote des récoltes. On constate chez certaines ruches (groupe P) une tendance très nette à rechercher les pollens les plus riches en azote, surtout au printemps. Au contraire, chez les ruches du groupe R la teneur en azote, des pollens récoltés est presque toujours en dessous de la moyenne, laquelle est sensiblement représentée par la teneur en azote des récoltes des ruches du groupe J. On constate parallèlement que les récoltes du groupe P sont plus riches en colza, arbres fruitiers, trèfles, tous pollens riches en azote que celles du groupe R où dominent des pollens tels que ceux de *Rumex* et *Ranunculus* dont la teneur en azote est particulièrement basse. Corrélativement, les ruches à régime riche sont celles qui ont donné les plus fortes étendues de couvain et qui ont présenté quantitativement les récoltes les plus importantes.

Si nous ajoutons qu'il ne nous a pas été possible de trouver une liaison nette entre la nature des pollens récoltés et certains facteurs d'ordre écologique (niveau de floraison par rapport au sol) ou spatial (territoire de butinage), nous pouvons conclure en disant que les différences qualitatives constatées dans les récoltes de pollen de ruches placées côte à côte peuvent s'expliquer par une différence dans les besoins en éléments nutritifs de ces ruches ainsi que par une adaptation à des cycles différents de présentation du pollen dans la nature. Les ruches d'origine méridionale (groupe P) ont en effet manifesté la plus grande propension à récolter très tôt et en abondance des pollens riches en azote, ce qui indique l'adaptation à un cycle précoce, alors que des ruches d'origine plus septentrionale ont montré un retard par rapport aux premières marquant ainsi leur adaptation à un rythme végétal plus tardif.

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Maturité génitale provoquée expérimentalement chez Codonocephalus urniger (Rudolphi) (Trematoda, Strigéide)*. Note de MM. ROBERT PH. DOLLEUS, JEAN TIMON-DAVID et JACQUES REBECQ, présentée par M. Louis Fage.

Un Trématode Strigéide se trouve dans la nature chez *Rana esculenta* L. et des oiseaux batrachophages. Chez les grenouilles ce parasite ne produit jamais d'œufs, mais il en produit quand il parasite l'oiseau *Ixobrychus minutus* (L.). Les auteurs ont montré expérimentalement que le déclenchement de l'activité génitale est provoqué par une élévation de température.

Rudolphi a décrit en 1819 sous le nom d'*Amphistoma urnigerum* un parasite de la Grenouille (*R. esculenta* L.) qui a été depuis cette époque bien souvent retrouvé. Dans un travail récent ⁽¹⁾, l'un de nous a retracé l'historique des nombreux travaux qui se rapportent à ce Strigéide et exposé ce que l'on sait de sa distribution géographique.

Le cycle de *Codonocephalus urniger* (Rud.) est encore en grande partie inconnu : les premiers stades larvaires et les hôtes intermédiaires n'ont pas encore été observés. La forme adulte a été obtenue expérimentalement en 1949 par T. A. Ginetzinskaya ⁽²⁾ chez un Ardéiforme, *Ixobrychus minutus* (L.).

Les *Codonocephalus* encapsulés chez la Grenouille ont été considérés jusqu'ici comme des formes larvaires correspondant au stade métacercaire : c'est, notamment, l'opinion formulée par Ginetzinskaya. Cependant, l'un de nous ⁽¹⁾ a fait remarquer que ces parasites sont déjà très avancés dans leur développement : ce ne sont plus des larves, mais de véritables adultes immatures ; leur utérus est déjà individualisé anatomiquement, mais l'ovaire n'est pas encore fonctionnel. Ces Trématodes n'ont, pour parvenir à l'état adulte, à subir aucune métamorphose, aucune modification morphologique ; il s'agit, dans ces conditions, d'un stade d'attente qui doit être précédé d'une forme métacercaire (*Tetracotyle*) encore inconnue.

Nos recherches récentes ont pleinement confirmé cette interprétation des données expérimentales : nous avons réussi à déclencher *in vitro* l'activité génitale et à provoquer l'apparition des œufs dans l'utérus.

Le matériel utilisé pour ces expériences provenait de la Réserve de Camargue (La Capelière) où nous avons recueilli un grand nombre de *Codonocephalus* chez *Rana esculenta* L. Les parasites étaient enkystés en abondance dans l'ovaire et en divers points de la musculature. La paroi des kystes a été incisée avec précaution et les *Codonocephalus* extraits placés à l'étuve (38°) dans du liquide de Ringer stérile renouvelé toutes les 12 h.

Les parasites cultivés dans ce milieu ne tardent pas à montrer une

grande activité, s'allongent et se contractent sans arrêt. Nous avons pu faire deux observations importantes :

1° Ces vers s'accouplent dans le milieu de culture et leur position a pu être dessinée; leur fixation est assez solide pour que l'aspiration à la pipette ne suffise pas à les séparer. L'un des conjoints adhère fortement à la paroi du verre, tandis que l'autre, plus contracté, semble demeurer libre.

2° L'activité génitale est déclenchée avec développement des glandes vitellogènes et apparition des œufs dans l'utérus. Un délai très court (48 h) est suffisant pour permettre la formation des œufs; ceux-ci ne sont jamais très nombreux; nous en avons dénombré par exemple, chez dix sujets : 1, 2, 2, 2, 2, 4, 5, 8, 11 et 13 respectivement; leur taille est assez irrégulière, en moyenne $106 \times 65 \mu$. Voici quelques mesures relevées sur des individus ayant séjourné 48 h et 60 h à l'étuve : longueur totale : 4,9 à 6,47 mm; largeur : 0,66 à 0,97 mm; ventouse orale : 0,072 à 0,090 mm $\times$ 0,095 à 0,125 mm; ventouse ventrale : 0,171 à 0,190 $\times$ 0,189 à 0,225 mm; pharynx : 0,112 mm (longueur) $\times$ 0,85 mm (largeur).

Ces chiffres concordent de façon très satisfaisante avec ceux qui ont été donnés par T. A. Ginetzinskaya pour les vers obtenus expérimentalement chez *Ixobrychus minutus* (L.).

Nous pensons que le facteur déterminant dans le déclenchement de l'activité génitale *in vitro* est l'élévation subite de la température. Le liquide de Ringer utilisé dans nos expériences représente un milieu certainement très différent de celui qui est réalisé dans le tube digestif des Ardéiformes. Par ailleurs, nous avons réalisé divers essais pour tenter d'obtenir des *Codonocephalus* adultes en faisant ingérer des kystes à des poussins de *Larus argentatus michaëllis* Naumann, pris au nid à l'île de Riou : toutes ces tentatives de contamination ont donné des résultats négatifs; la spécificité de l'hôte paraît être assez étroite.

En conclusion, nous sommes d'avis que le cycle de *Codonocephalus urniger* comporte dans la nature trois hôtes intermédiaires : un Mollusque, un second hôte inconnu hébergeant la forme *Tetracotyle* et un hôte d'attente qui est la Grenouille.

(1) R. P. DOLLFUS et RENÉ PATAY, *Ann. Parasitol. Hum. et Comp.*, 31, n° 3, juin 1956.

(2) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 66, n° 3, 1949.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération du pharynx de l'Actinia equina* L. Note de M. MARCEL ABELOOS, présentée par M. Maurice Caullery.

L'ablation de la région orale d'une Actinie par une section transversale passant sous le pharynx et éliminant la totalité de cet organe peut être

suivie d'une régénération complète lorsque des filaments mésentériques subsistent dans le fragment. Un rapprochement concentrique des bords sectionnés referme la plaie et toute trace d'ouverture de la cavité peut disparaître. La régénération de la bouche détermine ensuite le rétablissement de la turgescence du fragment, qui conditionne à son tour la formation des bourgeons de tentacules régénérés.

En repérant par de petites incisions marginales la position du plan directeur, on constate que les cloisons directrices de l'individu régénéré correspondent à celles de l'individu primitif.

J'ai étudié les stades successifs de la régénération du pharynx en les reconstituant à partir de coupes histologiques sériées. La première étape est le rétablissement d'une loge directrice par la soudure des extrémités sectionnées des cloisons de l'un des couples directeurs anciens. La soudure paraît s'effectuer au niveau des bourrelets mésentériques de ces cloisons. Elle engendre une lame verticale de mésoglée bordée, vers l'extérieur de l'animal, par un épithélium endodermique banal, vers l'intérieur par un épithélium basophile indifférencié, origine du siphonoglyphe et de l'épithélium pharyngien.

Cette lame verticale, au lieu de s'accroître en direction méridienne comme une cloison endodermique, s'allonge selon un parallèle des deux côtés de la loge directrice reconstituée. Lorsque l'un de ses prolongements parvient au contact de l'extrémité d'une autre cloison ancienne, encore munie d'un filament mésentérique, — par exemple avec une autre cloison directrice ancienne, — il se soude à elle, reconstituant, de ce fait, un secteur de la paroi pharyngienne. La lame pharyngienne finit par se fermer en tube en se raccordant, par le même processus, avec les cloisons anciennes des différents secteurs, selon un ordre qui varie avec les fragments.

La faculté de reconstituer une première ébauche de paroi pharyngienne n'est pas l'apanage des cloisons directrices anciennes. Un secteur du corps dépourvu de pharynx et ne contenant pas de loge directrice peut en effet régénérer un pharynx et une bouche. Ce sont alors des cloisons principales à filaments mésentériques qui engendrent, par leur rapprochement, la première lame pharyngienne. Les cloisons directrices jouent normalement ce rôle dans les fragments qui les contiennent parce qu'elles sont les plus développées.

La soudure de cloisons voisines est un phénomène fréquemment observé dans la cicatrisation de sections transversales. Cette soudure n'aboutit pas à la formation d'une lame pharyngienne lorsqu'elle s'effectue à un niveau où les cloisons sont dépourvues de filament mésentérique.

La reconstitution du pharynx à partir des filaments septaux s'observe également dans d'autres types de régénération. Dans un individu dont on extirpe seulement un secteur du pharynx, la portion restante de l'organe

ne se referme pas sur elle-même; le secteur pharyngien manquant est reproduit en relation avec les bords des cloisons correspondantes. Dans la régénération à partir d'un secteur du corps contenant le secteur correspondant du pharynx, celui-ci demeure également ouvert, tant que de nouvelles cloisons ne se sont pas développées dans le secteur régénéré.

Ainsi, la structure circulaire et la symétrie axiale du pharynx ne sont pas réalisées d'emblée dans la régénération totale de cet organe et ne sont pas rétablies par autorégulation du fragment restant dans sa régénération partielle.

D'autre part, le pharynx régénéré n'est pas une invagination ectodermique. Il ne provient pas non plus de la transformation d'une cloison endodermique, comme l'a affirmé A. P. Hazen ⁽¹⁾. L'épithélium pharyngien dérive de l'épithélium des filaments mésentériques, qui possède la même structure histologique. Comme l'a soupçonné T. A. Stephenson ⁽²⁾, l'épithélium pharyngien et l'épithélium mésentérique constituent un même système histogénétique, distinct des systèmes ectodermique et endodermique. Il semble que, chez l'adulte, ces trois systèmes soient incapables de s'engendrer mutuellement.

En résumé, le pharynx régénéré ne provient pas de l'ectoderme, mais des filaments mésentériques de l'Actinie. La première ébauche pharyngienne naît de la soudure des bords de cloisons anciennes sectionnées. Le tube pharyngien ne se ferme que secondairement; ses différents secteurs sont morphogénétiquement indépendants.

⁽¹⁾ *Arch. f. Entw. Mech.*, 14, 1902, p. 592.

⁽²⁾ *British sea anemones*, London, 1928-1935.

GÉNÉTIQUE. — *Sur une nouvelle anomalie (E) de Rana temporaria L : Ectrodactylie, torsion de la queue et pupille claire.* Note de M. JEAN ROSTAND, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans un lot de têtards de Grenouille rousse (*Rana temporaria*), provenant d'une ponte récoltée en mars dernier à Meudon (Seine-et-Oise), dans l'étang de l'Ursine, j'ai constaté la présence d'une anomalie à expression très variable, qui porte principalement sur la structure des membres et peut aller depuis la suppression d'un orteil (*ectrodactylie*), jusqu'à l'atrophie du pied, et même, exceptionnellement, du membre tout entier (*ectromélie*).

L'anomalie est presque toujours bilatérale. Souvent, les membres antérieurs sont, eux aussi, affectés, mais, en général, ils sont moins profondément modifiés que les membres postérieurs.

Voici, pour quelques individus, les nombres respectifs des orteils et des doigts (5-5, 4-4 chez les sujets normaux) :

1-2, 3-4; 2-2, 3-3; 2-2, 4-4; 3-3, 2-3; 3-3, 3-3; 3-3, 4-4; 4-4, 4-4.

Les membres sont parfois déformés ou tordus; les orteils (ou les doigts), unis entre eux (*syndactylie*. ou déviés (*clinodactylie*).

En outre, un bon nombre des têtards anormaux (39 sur 63) présentent une torsion très caractéristique, soit vers la droite, soit vers la gauche, de la base de la queue.

Enfin, la plupart d'entre eux montrent une coloration sensiblement plus claire que la normale, et tirant sur le gris; chez ces animaux partiellement dépigmentés, la pupille de l'œil apparaît comme un trou clair dans l'iris.

Ces trois caractères anormaux (ectrodactylie, torsion de la queue, dépigmentation partielle) sont, d'ailleurs, dans une large mesure, indépendants les uns des autres : certains sujets peuvent avoir des membres très défectueux sans que leur queue soit tordue, ou que leur pupille soit claire.

Le nombre des sujets examinés n'a pas dépassé 63, car la plus grande partie de la ponte avait été malheureusement détruite : il est probable que tous les œufs de cette ponte eussent donné naissance à des anormaux.

Même sous sa forme la plus accentuée (pieds en moignons, membres postérieurs raccourcis ou atrophiés), l'anomalie n'affecte guère la vitalité des larves, qui se déplacent très activement dans l'eau, et se nourrissent abondamment. Peut-être, cependant, la mortalité est-elle un peu plus élevée que dans les lots témoins.

Passé la métamorphose, les sujets gravement affectés ne peuvent être maintenus en vie que par gavage, étant quasiment incapables de capturer les moucherons (*Drosophiles*) dont on les approvisionne. Ces animaux, dans l'état de nature, seraient certainement voués à périr promptement; l'anomalie est donc létale sous sa forme extrême.

Les déformations des membres (ectrodactylie, syndactylie) et la torsion de la queue peuvent être provoquées artificiellement par l'action de certaines substances chimiques, telles que la tryptaflavine ⁽¹⁾; mais on a lieu de penser que l'anomalie ici décrite relève d'une cause interne, ou génétique, puisque, d'une part, elle se retrouve à un degré variable chez tous les individus nés d'une même ponte, et que, d'autre part, chez un très grand nombre de larves issues de pontes venant du même étang, on a pu constater l'absence de toute anomalie.

Cette ectrodactylie génotypique (*anomalie E*) ne doit donc pas être confondue avec l'ectrodactylie que j'ai déjà signalée ⁽²⁾ dans certaines populations de Grenouilles rousses, et qui est strictement *phénotypique*, ainsi que j'ai pu m'en assurer en faisant reproduire des mâles et des femelles

à quatre orteils et en obtenant de ces unions des produits parfaitement normaux.

D'après Smallcombe, la torsion de la queue serait quelquefois associée, chez la Grenouille rousse, à la dépigmentation totale ou albinisme; il se demande si cette torsion est déterminée par le gène d'albinisme lui-même, ou par un autre gène, dominant et à manifestation irrégulière ⁽³⁾.

Peut-être faut-il rapprocher l'ectrodactylie E de l'ectromélie bithoracique que K. Ponse a signalée chez le Crapaud ordinaire (*Bufo bufo*), et qui, d'après elle, serait une mutation dominante, en rapport avec une déficience chromosomique survenue « dans la souche même de toute la lignée sexuelle » de la femelle à descendance anormale ⁽⁴⁾.

(1) J. ROSTAND, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1950, p. 915.

(2) J. ROSTAND, *Les Crapauds, les Grenouilles et quelques grands problèmes biologiques*, Gallimard, 1955.

(3) *Albinism in Rana temporaria* (*Journal of Genetics*, décembre 1949).

(4) *Revue suisse de Zoologie*, 48, n° 18, 1941.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la formation in vitro des hormones thyroïdiennes.*

Note de MM. SERGE LISSITZKY et WILLY KROTEMBERG, présentée par M. Gabriel Bertrand.

A la suite de von Mutzenbecher ⁽¹⁾, Harington et Pitt-Rivers ⁽²⁾ ont montré que l'incubation de 3.5-diiodotyrosine (DIT) à pH 7,8 et en milieu aérobie conduisait à la formation de thyroxine avec un rendement faible (0,75 % en 16 jours). L'addition d'eau oxygénée ou d'iode métallique conduit au même rendement en 15 h, alors que l'incubation à 90-100° et pH 10 avec extraction continue par le butanol le porte à 4 %. L'augmentation du rendement s'accompagne d'une destruction plus importante de la DIT initialement présente : cette destruction passe de 26 à 42 %. Le mécanisme invoqué pour la synthèse de la thyroxine fait état de la condensation oxydative de 2 mol de DIT avec perte du chaînon alanyl de l'une d'elles. Ce mécanisme hypothétique n'a jamais reçu de confirmation expérimentale directe; en particulier le devenir du chaînon alanyl en fin de réaction n'a pas été défini avec une précision suffisante ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Des recherches personnelles en cours de publication nous ont montré que le 3.5-diiodo-1.4-dihydroxybenzène (orthodiiodohydroquinone = IHQ), sa quinone ou un composé voisin pouvait être individualisé dans certaines conditions par chromatographie sur papier d'extraits de glandes thyroïdes de rats ayant reçu de l'iode radioactif. Ce composé ou le dérivé monoiodé, constituant un des éléments de la molécule des hormones thyroïdiennes,

nous avons été conduits à nous demander s'il pouvait participer à leur formation *in vitro* en se condensant à la DIT. Le rôle de H_2O_2 et de I_2 dans les expériences précédentes serait alors d'oxyder une partie de la DIT mise en œuvre pour conduire à l'agent actif de la condensation, le IHQ ou un corps voisin. L'intervention de cet intermédiaire dans la synthèse des hormones thyroïdiennes permettrait en outre de comprendre le mécanisme de la biogénèse de celles-ci au sein de la thyroglobuline, mécanisme obscur que la condensation de deux restes de DIT inclus dans une chaîne peptidique n'explique pas précisément. Nous avons cherché à vérifier comme suit la validité de notre hypothèse : à $4,5 \mu M$ de DIT dissoute dans 4 ml de tampon phosphates $0,1 M$ de pH 7,8 on ajoute 0,2 ml d'une solution de DIT marquée par I^{131} ($40 \mu g$ d'activité spécifique $1,5 \mu C / \mu g$) et $4,5 \mu M$ de IHQ (⁵). Le mélange est placé dans un thermostat à 38° avec agitation continue et barbotage de O_2 (95 %) + CO_2 (5 %). 20 μl sont prélevés au bout de 16, 40 et 112 h et chromatographiés en amyloïl tertiaire saturé de NH_4OH , puis radioautographiés. Cet essai (I) est comparé à l'incubation de la DIT seule (II), de DIT + I_2 (III) (en quantité correspondante à celle contenue dans IHQ), de DIT + H_2O_2 (IV) (0,5 équiv. atom. d'O) de DIT + orthodiiodobenzoquinone (V). Les radioautogrammes de I et V montrent la présence de nombreuses taches radioactives dont certaines ont été identifiées à celles des iodures, de la thyroxine, de la 3.5.3'-triiodothyronine, de la DIT (chromatographie bidimensionnelle) et de l'orthodiiodobenzoquinone. Trois autres composés n'ont pas encore été caractérisés avec certitude : deux pourraient être les dérivés acétiques des hormones thyroïdiennes.

Sur le plan quantitatif, 12,1 % de la radioactivité initiale de la DIT sont retrouvés dans les iodures, 1 % dans la thyroxine, 0,5 % dans la 3.5.3'-triiodothyronine et 1,6 % dans une tache de R_f légèrement supérieur à celui de cette dernière, coïncidant en une dimension, mais non en deux, avec celle de son dérivé acétique. La comparaison avec les essais II, III, IV montre que seul l'essai IV en présence de H_2O_2 conduit à une formation appréciable de thyroxine mais avec un rendement plus faible que dans I (0,5 %). Le rendement pour III (+ I_2) est encore plus faible. L'activité de IHQ n'est donc pas due à l'iode libéré durant l'incubation ni aux propriétés oxydantes du composé dont le E_0 est bien inférieur à celui de H_2O_2 . Si l'on admet l'existence de IHQ dans les extraits thyroïdiens et sa formation par oxydation de la DIT mise en évidence par des expériences utilisant le système acide ascorbique — SO_4Fe-O_2 (⁶), on comprend les raisons de l'augmentation du rendement en thyroxine par incubation de DIT à $90-100^\circ$ en présence de fortes quantités de H_2O_2 . La DIT paraît donc être le précurseur de l'orthodiiodohydroquinone à laquelle peut être attribuée un double rôle : 1° comme agent de condensation avec les iodo-

tyrosines pour donner les iodothyronines, selon un mécanisme qui pourrait être l'inverse de la rupture de la molécule de thyronine par la polyphénoloxydase ⁽¹⁾; 2° comme transporteur actif de l'iode. En effet, l'iode de IIIQ s'échange très rapidement avec le radioiode et est capable d'ioder la tyrosine en mono- et en diiodotyrosine. L'identité de IHQ avec le composé inconnu trouvé par Taurog, Potter et Chaikoff ⁽²⁾ dans les préparations de particules thyroïdiennes doit être envisagée.

(¹) *Z. physiol. Chem.*, **261**, 1939, p. 253.

(²) *Biochem. J.*, **39**, 1945, p. 157.

(³) T. B. JOHNSON et L. B. TEWKESBURY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **28**, 1942, p. 73.

(⁴) C. R. HARRINGTON, *J. Chem. Soc.*, **193**, 1944.

(⁵) P. BLOCK et G. POWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1070.

(⁶) S. UDENFRIEND, C. T. CLARK, J. AXELROD et B. B. BRODIE, *J. Biol. Chem.*, **208**, 1956, p. 731.

(⁷) S. LISSITZKY, S. BOUCHILLOUX et E. KERTESZ, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **38**, 1956, p. 35.

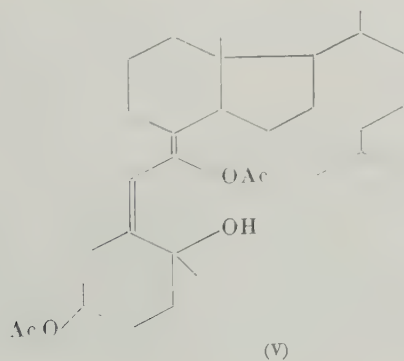
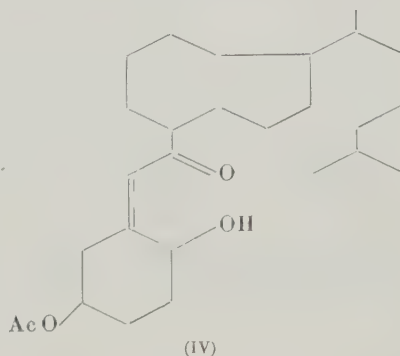
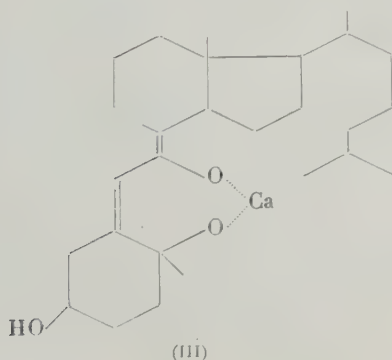
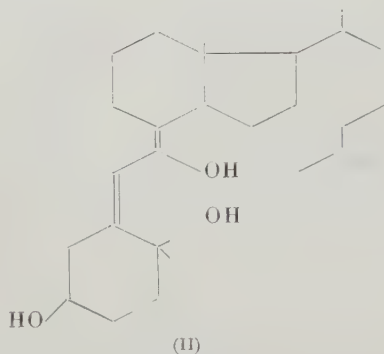
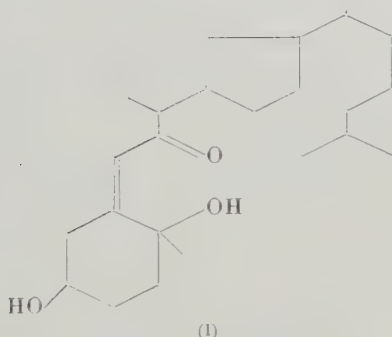
(⁸) A. TAUROG, G. D. POTTER et I. L. CHAIKOFF, *J. Biol. Chem.*, **213**, 1955, p. 119.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formes énolique et calcique de la « cétone 250 » d'activité antirachitique supérieure à celle du calciférol-3*. Note de **M. YVES RAOUL**, **M^{lle} NOËLLIE LE BOULCH**, **MM. CHRISTIAN BARON**, **RENÉ BAZIER** et **M^{me} ANDRÉE GUERILLOT-VINET**, présentée par M. René Fabre.

La « cétone 250 », nouvelle substance antirachitique existant chez les végétaux et les animaux, est énohisable en présence de traces de chaux et peut retenir un atome de calcium par molécule. Sous cette forme, l'activité antirachitique est décuplée et dépasse celle des vitamines D classiques.

Dès nos premières recherches sur l'activation antirachitique sans irradiation du cholestérol ⁽¹⁾ nous avons signalé l'obtention de deux formes réversibles du même corps : l'une rapidement extractible par l'éther en milieu acide et présentant dans ce solvant un spectre ultraviolet avec maximum à 250 m μ , l'autre lentement extractible en milieu alcalin légèrement calcique ⁽²⁾ dont le maximum d'absorption est situé à 265 m μ . Cette particularité a un double intérêt : l'un prévisible est de faciliter la purification de la substance active synthétique ou naturelle ⁽³⁾ et l'autre inattendu, d'exalter considérablement l'activité antirachitique. Ayant récemment assigné la structure (I) au composé actif extrait en milieu acide ⁽⁴⁾, nous apportons ici les arguments en faveur de la structure isomère énolique (II) qu'il convient d'envisager pour le composé extrait en milieu alcalin. Les systèmes diéniques 5,7 et les absorptions ultraviolettes importantes autorisent la représentation *trans* des corps étudiés.

1. *Conditions d'énolisation.* — La transformation de la « cétone 250 » en sa forme énolique jugée par l'effet bathochrome sur le spectre ultraviolet, précédemment signalé, se produit en milieu alcalin, par exemple en diluant une solution de la « cétone 250 » dans la potasse méthanolique à 5 % avec 20 volumes d'eau distillée. La forme énolique n'est pas extractible dans ces conditions par les solvants habituels et se transforme progressivement (spectre ultraviolet λ_{max} à 290 m μ). La pyridine, solvant énolisant bien connu, permet aussi l'énolisation en 15 mn à chaud. Dans tous les cas, les acides provoquent le retour de la forme énolique à la « cétone 250 ».



2. *Extractibilité de la forme énolique par l'énolate calcique.* — Si, dans l'expérience décrite plus haut, on dilue la solution méthanolique alcaline par 20 volumes d'eau du robinet, on peut extraire lentement la forme énolique dans l'éther ou le benzène avec entraînement électif de traces de calcium ⁽⁵⁾. L'addition de proportions variables de divers dérivés calciques à l'eau distillée alcalinisée a montré que la chaux libre est seule efficace, les sels de calcium n'entraînant qu'un accompagnement irrégulier de métal ⁽⁶⁾. La chaux permet au contraire la saturation d'une molécule de forme énolique par un atome de calcium. Les oxydes de baryum, strontium, fer ou cuivre ne sont pas utilisables, mais la magnésie permet l'extraction sans toutefois accompagner la forme énolique en proportion notable. Cette dernière méthode rejoint le procédé général d'énolisation par la magnésie en milieu étheré saturé d'eau de Grignard et Savard ⁽⁷⁾. Dans ce cas, le métal reste lié à la forme énolique en raison de la réduction de la phase aqueuse. En somme, l'extractibilité de la forme énolique de la « cétone 250 » à partir d'un milieu aqueux est très particulièrement provoquée par la chaux et est maxima pour l'énolate calcique. On peut d'ailleurs obtenir les énoles de calcium et de magnésium, sans extraction, en filtrant une solution de « cétone 250 » dans le tétrachlorure de carbone sur une colonne de chaux éteinte ou de magnésie.

3. *Structures de la forme énolique et de l'énolate.* — Sur la base de la structure (III) on obtient la formule élémentaire $C_{27}H_{44}O_3Ca$ (théorique %, C 71,05; H 9,64; Ca 8,78; trouvé %, C 70,65; H 9,81; Ca 8,83). Les conditions d'acétylation apportent un argument important en faveur de la structure (II) où l'hydroxyle énolique est facilement acétylable. En effet, par l'anhydride acétique dans la pyridine pendant 12 h à 0°, la « cétone 250 » (I) fournit un monoacétate huileux (IV) tandis que la forme énolique (II) donne directement un diacétate (V) (F 46°) identique au diester obtenu à partir de la « cétone 250 » traitée par l'anhydride acétique dans la pyridine, mais pendant 2 h à chaud. La fonction alcool tertiaire en 10, peu réactive, n'est pas estérifiée dans ces conditions.

Le titrage de la fonction émol par le chlorure d'iode à 0°, suivant la méthode de Gero ⁽⁸⁾, donne des valeurs de l'ordre de 0,01 % pour la « cétone 250 », 10 à 25 % pour la forme énolique et 80 à 95 % pour l'énolate calcique. Il semble donc que le calcium stabilise fortement la forme énolique, tout au moins dans les conditions de ce dosage. L'énolate présente un maximum d'absorption à 265 m μ dans l'éther ($\epsilon = 19\,600$) et à 262 m μ dans l'alcool ($\epsilon = 21\,300$) au lieu de 250 m μ ($\epsilon = 22\,000$) dans ces solvants pour la « cétone 250 ». Cet effet bathochrome est normal quoique assez important ici. Dans l'infrarouge, la bande à 1680 cm⁻¹ caractéristique de la cétone disparaît dans le cas de la forme énolique où l'on trouve par contre une bande faible due au C=C énolique à 1620 cm⁻¹ environ.

4. *Activité antirachitique de la forme énolique et de l'énolate.* — Sur le Rat et le Poulet, la forme énolique titre en moyenne 40 000 U. I./mg, comme le calciférol-3 au lieu de 4 000 U. I./mg pour la « cétone 250 » non énolisée. L'énolate calcique, sur le Poulet, présente une activité antirachitique un peu supérieure à 40 000 U. I./mg. Or, à poids égal, il y a dans le cas de la forme énolique et de l'énolate calcique, respectivement 8 et 16 % moins de molécules que dans celui de la vitamine D₃. L'énolate calcique en particulier a donc bien une activité supérieure au calciférol-3, d'autant plus que les conditions d'administration *per os* peuvent altérer une substance aussi réactive.

En conclusion, la « cétone 250 » est aisément énolisable et la stabilité relative de l'énolate calcique offre la possibilité d'un transport éventuel de calcium d'un milieu aqueux neutre ou alcalin vers les lipides, c'est-à-dire dans les conditions de l'absorption intestinale.

Cependant, seules des recherches ultérieures pourront décider du rôle respectif des facteurs antirachitiques nouveaux et anciens, non seulement dans l'absorption du calcium, mais dans diverses fonctions reconnues des vitamines D.

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1439.

(²) Cette forme était désignée par « 8₃ » dans les publications antérieures.

(³) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 495 et séance du 19 mai 1956.

(⁴) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1882.

(⁵) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2493.

(⁶) *Voeding*, 16, 1955, p. 547.

(⁷) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 1573.

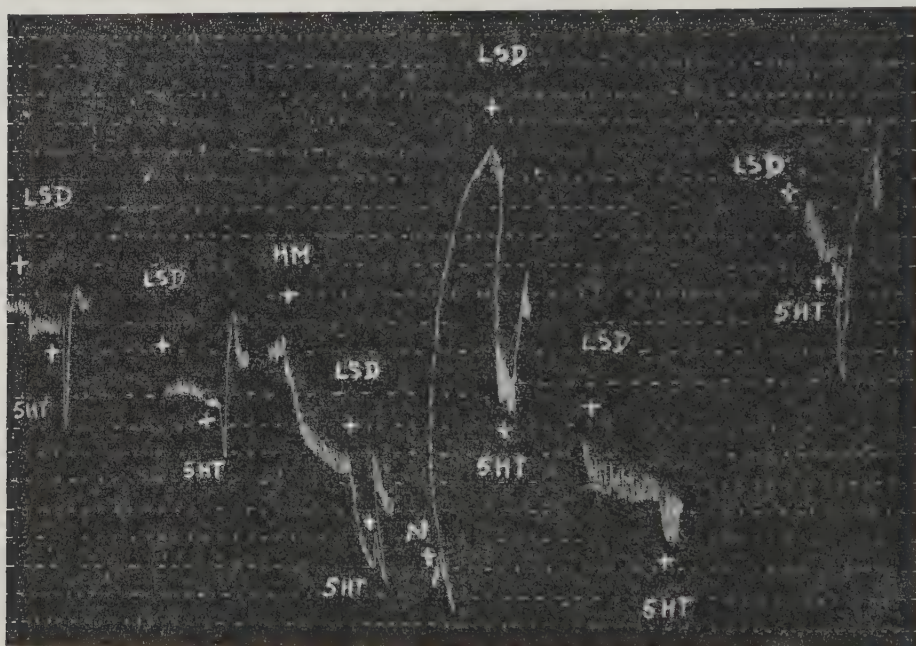
(⁸) *J. of Org. Chem.*, 19, 1954, p. 470.

PHARMACOLOGIE. — *Analyse des effets exercés par la sérotonine sur le duodénum isolé de Rat.* Note de M^{lle} JEANNE LÉVY et M^{me} ESTERA MICHEL-BER (¹), présentée par M. Léon Binet.

Sur le duodénum isolé de Rat une action biphasique de la sérotonine peut être régulièrement mise en évidence. Le caractère adrénérergique de la phase dépressive a pu être établi. L'hypothèse d'un point d'attaque situé au niveau des fibres post-ganglionnaires adrénérergiques est émise.

Sur le duodénum isolé de Rat (²) la sérotonine (5 HT) à des concentrations variant de $2,5 \cdot 10^{-7}$ à $1 \cdot 10^{-5}$ provoque, le plus généralement, une action spasmogène plus ou moins importante. Cependant, sur certaines préparations (5 % environ) on peut observer une action biphasique, dépressive puis contracturante qui, qualitativement, est comparable à celle qu'exercent sur les mêmes préparations, les excitoganglionnaires.

Cette action peut être retrouvée plus régulièrement (50 % environ) si le duodénum isolé, avant l'administration de 5 HT, a été mis en contact 1 mn avec le diéthylamide de l'acide lysergique (LSD) qui peut être considéré ⁽³⁾ comme un antagoniste de l'action musculaire que la sérotonine exerce sur des récepteurs particuliers (tracé). Elle est retrouvée dans presque tous les cas (90 %), si le duodénum a été laissé en contact 1 mn avec du sulfate d'atropine ($1,25 \cdot 10^{-8}$) avant l'administration de LSD et de 5 HT.



Duodénum isolé de Rat maintenu en survie dans 40 cm³ de Tyrode.

En 5HT administration de 100 µg de sulfate double de 5-hydroxytryptamine-crétinine.
 » LSD » 2 µg de diéthylamide de l'acide lysergique.
 » HM » 400 µg de dibromure d'hexaméthonium.
 » N » 3000 µg de chlorhydrate de nicotine.

Nous nous limitons dans cette Note à l'analyse de la phase dépressive de l'action biphasique provoquée par 5 HT. Elle présente les caractères suivants :

1° Elle est renforcée par de faibles doses de sulfate d'atropine ($1,25 \cdot 10^{-8}$) aux dépens de la phase spasmogène;

2° Elle est supprimée par le chlorhydrate d'yohimbine à la concentration de $1,5 \cdot 10^{-5}$ qui supprime l'action dépressive provoquée par l'adrénaline;

3° Elle n'est pas supprimée par le dibromure d'hexaméthonium (10^{-5})

et par l'iodure de tétraéthylammonium ($5 \cdot 10^{-4}$) employés aux concentrations qui abolissent les effets des excitoganglionnaires;

4° Elle est supprimée par de fortes concentrations de chlorhydrate de nicotine ($7,5 \cdot 10^{-5}$) (tracé) et d'iodure de phénoxycholine ($2,5$ à $5 \cdot 10^{-5}$).

Le caractère adrénergique de la phase dépressive semble établi puisque l'yohimbine la supprime. Les remarques suivantes peuvent être faites au sujet de son mécanisme :

a. l'absence d'effet de l'hexaméthonium et du tétraéthylammonium exclut la possibilité d'un point d'attaque sur les récepteurs de la cellule ganglionnaire qui sont atteints par les excitoganglionnaires;

b. sa suppression, par de fortes concentrations de nicotine et de phénoxycholine ne modifiant pas l'action de l'adrénaline et de la noradrénaline, ne plaide pas en faveur d'un effet direct sur les récepteurs musculaires adrénergiques;

c. sa suppression par de fortes concentrations de nicotine et d'iodure de phénoxycholine, substances dépolarisantes, nous incite à émettre l'hypothèse que la sérotonine exerce, sur le duodénum de Rat, en dehors d'une action spasmogène, supprimée au moins partiellement, par le diéthylamide de l'acide lysergique, une action dépressive ayant son point d'attaque situé au niveau des fibres post-ganglionnaires adrénergiques. Cette hypothèse est en accord avec celle formulée par Rocha E Silva et coll. ⁽¹⁾ qui admettent une action de 5 HT sur les fibres post-ganglionnaires. Il n'est cependant pas absolument exclu que, conformément à l'hypothèse de Gaddum et Hameed ⁽²⁾, la sérotonine exerce ses effets au niveau de la cellule ganglionnaire elle-même, par l'intermédiaire de récepteurs particuliers.

(1) Avec la collaboration technique de M^{me} Laja Liblan.

(2) Les mouvements intestinaux sont enregistrés suivant la technique de Magnus en utilisant les conditions expérimentales décrites antérieurement (J. LÉVY et E. MICHER-BER, *J. Physiologie*, Paris, 45, 1953, p. 687).

(3) J. H. GADDUM et K. A. HAMEED, *Brit. J. Pharmacol.*, 2, 1954, p. 240.

(4) M. ROCHA E SILVA, J. R. VALLE et P. PICARELLI, *Brit. J. Pharmacol.*, 8, 1953, p. 378.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés antizymiques des sérums de cheval et de bovin précipités par du sérum de lapin anti-cheval et anti-bovin.* Note de MM. **RAOUL KOURILSKY**, **RÉMY RICHOU** et M^{lle} **JACQUELINE SCHLAEPFER**, présentée par M. Gaston Ramon.

Poursuivant nos recherches sur les propriétés antizymiques des sérums ⁽¹⁾, nous avons étudié le pouvoir antigélatinolytique, vis-à-vis de la gélatinolysine présente dans les filtrats de culture du *Proteus* et de *Bacillus*

Quantité de sérum (cm³) capable de neutraliser 5 unités gélatinolytiques dans les filtrats de :

Sérum utilisé.	<i>Proteus</i> n° 1.	<i>Proteus</i> n° 2.	<i>B. subtilis</i> n° 1.	<i>B. subtilis</i> n° 2.
Sérum bovin.....	+1/300 -1/100	+1/3000 -1/1000	+1/3000 -1/1000	+1/5000 -1/3000
Sérum de lapin anti-bovin (4 ^e saignée).....	+1/300 -1/100	+1/800 -1/500	+1/3000 -1/1000	+1/3000 -1/1000
S. bovin au 1/10 ^e + S. lapin anti-bovin (1 cm ³) (*).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/800 -1/500	+1/800 -1/500
» + » (0,5 cm ³) (*).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/800 -1/500	+1/800 -1/500
» + » (0,25 cm ³) (*).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/800 -1/500	+1/800 -1/500
» + » (0,20 ») (*).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/800 -1/500	+1/800 -1/500
» + » (0,15 »).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
» + » (0,10 »).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
» + » (0,05 »).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
Sérum de cheval.....	+1/800 -1/500	+1/3000 -1/1000	+1/5000 -1/3000	+1/5000 -1/3000
Sérum de lapin anti-cheval (4 ^e saignée).....	+1/50 -1/30	+1/100 -1/50	+1/1000 -1/800	+1/500 -1/300
S. cheval au 1/10 ^e + S. lapin anti-cheval (1 cm ³) (*).....	+1/50 -1/30	+1/500 -1/100	+1/800 -1/500	+1/500 -1/300
» + » (0,5 cm ³) (*).....	+1/100 -1/50	+1/300 -1/100	+1/1000 -1/800	+1/800 -1/500
» + » (0,25 cm ³) (*).....	+1/100 -1/50	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
» + » (0,20 ») (*).....	+1/100 -1/50	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
» + » (0,15 »).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
» + » (0,10 »).....	+1/100 -1/50	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300
» + » (0,05 »).....	+1/50 -1/30	+1/300 -1/100	+1/500 -1/300	+1/500 -1/300

(*) Mélanges présentant un précipité.

subtilis, des sérums de cheval et de bovin précipités par du sérum de lapin anti-cheval et anti-bovin.

Trois lapins reçoivent, en 20 jours, 10 injections de chacune 0,25 cm³ et cinq injections de chacune 0,50 cm³ de sérum de cheval dilué au 1/2. Trois autres lapins reçoivent, dans les mêmes conditions, du sérum de bovin.

Tous les animaux sont saignés avant la 1^{re} injection, 3 jours après la 8^e, 3 jours après la 13^e et 5 jours après la 14^e injection. Les sérums de chaque série de lapins sont mélangés.

On met en présence, dans une série de tubes, 4 cm³ de sérum de cheval ou de bovin dilué au 1/10^e ou au 1/100^e et des quantités variables : 1, 0,5, 0,25, 0,20, 0,15, 0,10, 0,05 cm³ de sérum de lapin anti-cheval ou anti-bovin. Après 48 h de contact à l'étuve à 37°, on centrifuge les contenus des différents tubes pour les débarrasser du précipité obtenu et l'on détermine le pouvoir antigélatinolytique des liquides surnageants vis-à-vis de la gélatinolysine, présente dans les filtrats de culture du *Proteus* et du *Bacillus subtilis*, ainsi que celui des mélanges des sérums de chaque série de lapin, des sérums de cheval et de bovin.

Le tableau ci-contre résume certains des résultats obtenus.

Les sérums de bovin ou de cheval, dilués au 1/10^e ou au 1/100^e et additionnés de quantités variables de sérums de lapin anti-cheval ou anti-bovin, conservent leurs propriétés antizymiques, même dans les mélanges où il y a eu précipitation. Les principes antizymiques, non spécifiques, présents dans les sérums de cheval et de bovin, ne sont donc ni précipités, ni neutralisés lors de la combinaison entre ces sérums et le sérum de lapin anti-cheval ou anti-bovin. Les injections répétées de ces principes au lapin ne font donc pas apparaître d'anticorps capables de neutraliser le pouvoir antizymique de son sérum. *Ils semblent donc dépourvus de toute antigénicité.*

(1) Voir R. RICHOU et R. KOURILSKY, *Revue d'immunologie*, 18, 1954, p. 140 et 19, 1955, p. 361.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Pouvoir nécrosant de souches situées à la limite inférieure des rickettsies (à côté de la psittacose), sur des tissus en culture. Pouvoir neutralisant de certains sérums, action des antibiotiques.* Note de MM. **PAUL GIROUD** et **JEAN JADIN**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sur des tissus en culture, des organes infectés de néo-rickettsies, des sérums ou des cultures de souches de passages, provoquent la nécrose cellulaire. Cette nécrose est empêchée par certains antibiotiques, par des sérums de convalescents ou de sujets vivant en pays infectés. Ce test permet de rapprocher des syndromes cliniques divers.

Les essais que nous avons faits avec le Docteur J. Ressler se rapportent

à un millier d'expériences. Ils l'ont été au Laboratoire Médical de Bukavu (Province du Kivu, Congo belge), grâce aux possibilités que nous avaient données le Service Médical du Congo belge, Directeur : D^r Thomas.

Ils avaient été faits tout d'abord pour juger du pouvoir nécrosant de cultures pulmonaires, de sérums, de sang ou d'organes humains infectés d'organismes situés à la limite inférieure des rickettsies, à côté du groupe de la psittacose et que nous avons dénommés pour simplifier néo-rickettsies.

Comme nous l'avons vu avec Giuntini au microscope électronique pour les souches X.14 et V.14, isolées par nous en 1954, ces éléments présentent une zone centrale plus condensée et une zone périphérique; ils sont plus ovales qu'arrondis et ont des dimensions de 200 à 300 m μ .

Pour juger d'une façon certaine la lyse ou la vacuolyse des tissus de cultures, nous avons employé une technique microscopique utilisant une coloration permettant aussi d'une façon effective la mise en évidence des agents virulents. Nous avons employé une modification de la coloration de Macchiavello utilisant la fuchsine phéniquée de Ziehl, diluée au 1/5^e au lieu de la fuchsine basique. Cette modification permet d'obtenir une différenciation plus facile. Elle met en évidence d'une façon formelle les éléments de 200 à 300 m μ que nous voulions étudier et dont nous voulions voir l'action sur les tissus. Les cultures étaient réalisées sur des lames porte-objet de 9 mm de largeur. Ces lames étant fixées par des gouttes de paraffine à l'intérieur de tubes de 17 mm.

Nous avons surtout employé comme milieu, celui de Parker auquel on ajoute du sérum de cheval et de la pénicilline-streptomycine. Sur la lame étaient déposés successivement du plasma de poulet, l'explant d'embryon de 10 jours et l'extrait embryonnaire. Dans certaines expériences, le liquide de Parker a été remplacé par le liquide de Earle. Dans quelques essais, nous avons utilisé des cellules Hela, que nous devons au Docteur Delville d'Élisabethville, avec le milieu de Hanks et hydrolisat de lactalbumine. Après une culture de cinq jours, réalisée presque exclusivement en tubes roulant, nous mettions en contact nos sources de virus et les cellules sensibles.

Des examens sont faits systématiquement 24, 48, 72, 96 et 120 h après le contact avec le produit examiné. A ce moment, les lames sont séchées, fixées et colorées au Macchiavello modifié. Comme nous l'avons dit, nous avons employé, soit le produit virulent au moment de l'isolement avant tout passage sur culture, soit ce produit virulent après passage en culture pulmonaire. Cette comparaison était faite afin de pouvoir éliminer sans discussion la possibilité d'une interférence due à un virus pulmonaire spontané de souris pouvant avoir un pouvoir nécrosant pour les cultures de tissus.

Types d'affections considérées. — 1° Maladies à rechutes, caractérisées surtout par des lésions pulmonaires et vasculaires. Le virus provoque très rapidement la lyse cellulaire. Bien entendu, cette lyse apparaît plus ou moins rapidement suivant la quantité de virus utilisée. La lecture de la réaction est faite dans le temps et non à une époque déterminée. Il s'agit donc d'une véritable réaction cinétique qui permet de juger sur des tissus vivants le pouvoir nécrosant d'une souche, puis dans un deuxième temps, d'inhiber ou de permettre la culture cellulaire par adjonction de sérum ou d'antibiotique, et enfin de juger de la prolifération possible d'éléments virulents à la limite de la visibilité. Elle nous a permis de voir que des sérums d'Européens nouvellement arrivés d'Europe ne neutralisaient en aucune façon les virus utilisés. Que par contre, certains sérums d'Africains avaient un haut pouvoir neutralisant.

D'autre part, nous avons pu constater que des sérums expérimentaux de contrôle, comme ceux que nous devons aux Docteurs Delville d'Élizabéthville et Gear de Johannesburg, et se rapportant à des sérums antipoliomyélitiques de divers types, ne neutralisent pas ces souches tout comme les sérums de lapin anti-Columbia-SK dont nous sommes redevables au Professeur Ciaccio de Milan.

Des antibiotiques du groupe auréomycine, terramycine, chloramphénicol, neutralisent la souche et empêchent la lyse cellulaire.

2° Le virus isolé de placenta de femmes ayant avorté, dans lequel on peut mettre en évidence des éléments de 300 m μ , et celui provenant de sujets réagissant en agglutination, nécrose les cellules en culture. Le sérum d'une affection du même type, mais provenant d'un autre syndrome clinique, neutralise ce virus.

3° Une souche du même type isolée chez un Africain, mais provenant d'une pleurésie purulente, traitée sans résultat à la pénicilline-streptomycine, qui réagit ensuite à l'auréomycine, nécrose les tissus. Le sérum de ce sujet empêche la lyse.

4° Une souche provenant d'une encéphalo-hépto-néphrite est neutralisée par le sérum d'un sujet ayant présenté des lésions vasculaires, tandis que des sérums anti-polio et anti-Columbia-SK n'ont pas d'action.

5° Un certain nombre de souches cerveau ou liquide céphalo-rachidien, provenant de sujets présentant des syndromes encéphalitiques, si elles sont protégées par le sérum provenant de sujets ayant fait des lésions vasculaires, le sont aussi par le sérum anti-polio 1, mais pas du tout par les autres. Cette constatation était tout à fait normale puisqu'il s'agissait d'enfants présentant un syndrome clinique de poliomyélite, que le sérum envisagé plus haut était celui d'un adulte ayant toutes les chances de pouvoir neutraliser un tel virus.

6° Par contre, les souches que nous avons envisagées ne sont pas neutralisées par le sérum de lapin anti-T.13, souche de psittacose de perroquet, mais le sont par le sérum anti-V.14. La souche V.14 étant une de celles que nous avons précédemment isolées au cours d'une encéphalo-péricardonéphrite évoluant chez un Africain en 1954.

A 15 h 55 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 16 avril 1956.)

Note présentée le même jour, de M. Gilles Montegudet, Sur la réaction entre l'éthylène-imine et la cellulose ou l'hydroxyéthylcellulose :

Page 1999, 1^{re} ligne, au lieu de $\text{CH}_2\text{—CH}_2$, lire $\text{CH}_2\text{—CH}_2$.

$\text{CH}_2\text{—CH}_2$
 $\diagdown$ $\diagup$
 O

$\text{CH}_2\text{—CH}_2$
 $\diagdown$ $\diagup$
 NH

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1956

(suite et fin).

Arthurian names in the Perceval of Chrétien de Troyes. Analysis and Commentary, by WILLIAM A. NITZE, HARRY F. WILLIAMS, in *University of California Publications in Modern philology*. Vol. XXXVIII, n° 3. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Extraits de *University of California Publications in Zoölogy*. Vol. LIV, n° 3 : *An ecological analysis of the interbreeding of crested titmice in Texas*, by KEITH L. DIXON. Vol. LIV, n° 4 : *Ecology, Distribution, and systematics of frogs of the Rana Boylei Group*, by RICHARD G. ZWEIFEL. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1955; 2 fasc. 26 cm.

Pennsylvanian invertebrates of the Mazon Creek Area, Illinois, by EUGENE S. RICHARDSON JR, in *Fieldiana : Geology*. Vol. XII, n°s 1-4. Chicago natural History Museum, 1956; 1 fasc. 23,5 cm.

Cultural Chronology and Changes as reflected in The Ceramics of the Virú Valley, Peru, by DONALD COLLIER, in *Fieldiana : Anthropology*. Vol. XLIII. Chicago natural history Museum, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Atomnaia ènergia*, n° 1, 1956; 1 fasc. 28 cm (en langue russe).

Photochimie des colorants organiques. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1947; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. J. Pérès) (en langue russe).

Institut royal météorologique de Belgique. Publications. Série A, n° 3. *Comparaison régionale des radiosondes*. Bruxelles, 4 et 19 novembre 1954. T. I. *Données relatives aux niveaux standards et aux niveaux significatifs des sondages P. T. U.* Textes et tableaux présentés par L. M. MALET. Bruxelles, 1955; 1 fasc. 29,5 cm.

Sonderdruck aus Handbuch der Physik. *Encyclopedia of Physics*. Band XLVII. *Électricité tellurique*, par LOUIS CAGNIARD. *L'agitation microséismique*, par JEAN COULOMB. *Séismométrie*, par JEAN COULOMB. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, s. d.; 3 fasc. 25 cm (présenté par M. Ch. Maurain).

Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens, n° 14. *Bryophytes of the Torneträsk Area, Northern Swedish Lappland*, by OLLE MÄRTENSSON. II. *Musci*. III. *General Part*. Stockholm, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB; Berlin NW7, Natura Buchhandlung; London, H. K. Lewis and Co; Paris, Librairie C. Klincksieck, 1956; 2 fasc. 28 cm.

Principes d'agronomie. T. II. *Croissance des végétaux cultivés*, par ALBERT DEMOLON. Cinquième édition. Paris, Dunod, 1956; 1 vol. 25 cm.

Tables de constantes et données numériques. 6. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel*. I. *Stéroïdes*, par JEAN-PAUL MATHIEU et A. PETIT. Préface de D. H. R. BARTON. Paris, Masson, 1956; 1 vol. 27,5 cm.

L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955. Vol. III : *Génératrices nucléaires*. Vol. XLV : *Les isotopes radioactifs : Problèmes généraux et dosimétrie*. Genève, Nations Unies, 1956; 2 vol. 28 cm.

Extraits des *C. R. de la Société de biologie*. T. LXXXVIII, 1923. *Cultures d'hépatiques*, par CHARLES KILLIAN; 1 feuille 25 cm.

— Id. *Revue algologique*. T. III, n^{os} 1-2 : *Observations sur l'origine et le développement anatomique des frondes chez le Dilsea edulis Starkh*, par CHARLES KILLIAN; 1 fasc. 25 cm.

— Id. *Annales des sciences naturelles botaniques*. T. VIII, 1925 : *Le développement morphologique et anatomique du Rhodymeina palmata*, par CHARLES KILLIAN. T. XX, 1938 : *Le développement du Lasiobotrys Lonicerae (Kunze)*, par CHARLES KILLIAN. Paris, Masson; 2 fasc. 25 cm.

La microbiologie appliquée à la productivité du sol. Conférence faite par CHARLES KILLIAN à la Société des agriculteurs d'Algérie, le 14 avril 1931. Alger, Imprimerie C. Vollot, 1931; 1 fasc. 25 cm.

Extrait du *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord*. T. XXII, 1932 : *L'amélioration du sol dans les pays steppiques et le rôle de la Botanique agricole. Ce que j'ai vu en Hongrie et ce qu'on pourrait faire dans l'Afrique du Nord*, par CHARLES KILLIAN. Alger, Imprimerie Minerva, 1932; 1 fasc. 25 cm.

— Id. *Bulletin de la Société botanique de France*. T. LXX, 1932 : *Recherches écologiques sur les fluctuations saisonnières de la transpiration chez les végétaux du climat méditerranéen*, par CHARLES KILLIAN. T. LXXX, 1933 : *Observations sur la pression osmotique des végétaux désertiques et subdésertiques de l'Algérie*, par CHARLES KILLIAN et L. FAUREL. Paris, Au siège de la Société; 2 fasc. 25 cm.

— Id. *Revue générale de botanique*. T. XXXVIII, 1926 : *Leathesia et Colpomenia ont-ils un développement convergent?*, par CHARLES KILLIAN, R. G. WERNER. T. XLV, 1933 : *Recherches écologiques sur l'assimilation chlorophyllienne chez des monocotylédonées printanières*, par CHARLES KILLIAN. T. XLVII, 1935 : *Recherches écologiques sur la forme d'ombre et la forme de soleil du Pisticia lentiscus L.*, par CHARLES KILLIAN et L. FAUREL. T. LVII, 1950 : *Les sols des environs d'Alger : caractères physico-chimiques et floristiques, tests biologiques et microbiologiques*, par CHARLES KILLIAN et HENRI MOUSSU. Paris, Librairie générale de l'Enseignement; 4 fasc. 25 cm.

— Id. *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord*. T. XLIV, 1953 : *Étude microbiologique de quelques banquettes de restauration des sols en Algérie*, par CHARLES KILLIAN et H. VARGUES. T. XLVI, 1955 : *Caractéristiques écologiques de quelques plantes sahariennes au cours de leur période germinative et de leur période post-germinative*, par CHARLES KILLIAN. Alger, La Typo-litho et Jules Carbonel; 2 fasc. 25 cm.

Bromus rubens L. Contribution à l'étude des plantes annuelles xérophytiques du désert, par CHARLES KILLIAN, in *Bulletin de la Société botanique suisse*. T. LII, 1942. Berne, Imprimerie Büchler, 1942; 1 fasc. 25 cm.